



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR
HIDROCARBONETOS EM FASE LIVRE**

CRISLENE MATEUS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:

**Profa. Dra. Brigitte Roxana Soreanu
Pecequilo**

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR
HIDROCARBONETOS EM FASE LIVRE**

CRISLENE MATEUS

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:

**Profa. Dra. Brigitte Roxana Soreanu
Pecequilo**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Dedico a Jesus Cristo: o caminho, a verdade e a vida.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus que em sua misericórdia infinita amparou-me e sustentou-me na concretização de mais uma meta de vida, a realização deste mestrado. Glória a ti Senhor!
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar esta pesquisa.
- À Comissão Nacional de Energia Nuclear pela bolsa de estudo concedida.
- À Dra. Linda V. E. Caldas pela infraestrutura da Diretoria de Segurança.
- À Dra. Bárbara P. Mazzili pela infraestrutura do Laboratório de Radiometria Ambiental.
- À minha orientadora, Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, exemplo de disciplina, competência e profissionalismo. Agradeço pela oportunidade, apoio e conhecimento compartilhado.
- À empresa ConAm Consultoria Ambiental pela parceria disponibilizando informações técnicas e total acesso à área contaminada investigada neste trabalho.
- À Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim por participar de todas as etapas deste trabalho: exame de capacidade, seminário de área e banca examinadora com ricas contribuições.
- À Dra. Márcia Pires de Campos especialmente por permitir acesso ao sistema de microscopia utilizado neste trabalho.
- À Dra. Sandra Regina Damatto pela participação no exame de capacidade, apoio e sugestões técnicas.
- Ao Dr. Guilherme Soares Zahn pelas valiosas sugestões no seminário de área e incentivo.
- Ao Dr. Nivaldo Carlos da Silva pelo conhecimento compartilhado no Simpósio Latino-Americano sobre Radônio realizado em Poços de Caldas-MG em 2014.

- Ao Dr. Nivaldo Carlos da Silva e ao técnico Éder Tadeu Zenun Guerrero, pela gentileza em pessoalmente viabilizar medidas com equipamento *AlphaGUARD*[®] de propriedade do LAPOC, na área contaminada investigada neste trabalho. Meu sincero agradecimento.

- A Maurício, meu raio de sol. Admirável parceiro, você esteve presente em todas as etapas deste trabalho. Seu apoio foi essencial e serei eternamente grata.

- Agradeço imensamente aos meus pais Lidia e Euclides pela estrutura familiar que proporcionaram, estimulando meu desenvolvimento escolar/acadêmico e sendo grandes exemplos de honestidade, humildade e bondade.

- Às minhas irmãs Cristiane e Gleice por acreditarem em mim e compreenderem minha ausência nas confraternizações familiares e datas especiais.

- À Dulce e Pedro (queridos sogros) e à Anelise (cunhada) por todas as orações, por acreditarem em mim e pelos conselhos preciosos.

- Aos meus grandes amigos M.Sc. Fernanda Cavalcante, M.Sc. Leandro Milhomens da Fonseca e Alice Miranda Ribeiro Costa pelo companheirismo, apoio e valiosas sugestões técnicas.

- A todos do Laboratório de Radiometria Ambiental que me ajudaram. Dr. Marcelo Francis Máduar, Dr. Ademar de Oliveira Ferreira, Dr. Reginaldo Ribeiro de Aquino, M.Sc. Marcelo Bessa Nisti, M.Sc. Paulo Rene Nogueira, M.Sc. Marcos Medrado Alencar, M.Sc. Carolina Fernanda, M.Sc. Camila Cazula, M.Sc. Tamires de Araújo Mora, Luiz Flávio Lopes Teixeira, Graziela Mendonça e muitos outros, meus agradecimentos.

- A toda minha família, amigos e conhecidos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

“O mundo tornou-se perigoso, porque os homens aprenderam a dominar a natureza antes de se dominarem a si mesmos”.

Albert Schweitzer

Mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência;
mesmo que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas,
se não tiver caridade, não sou nada.

1 Coríntios 13:2

RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR HIDROCARBONETOS EM FASE LIVRE

Crislene Mateus

RESUMO

As áreas contaminadas por NAPL (*Non-Aqueous Phase-Liquids* ou fase líquida não aquosa ou ainda fase livre) podem causar riscos à saúde humana e aos ecossistemas, restrições para o desenvolvimento urbano e diminuição do valor imobiliário das propriedades. Este trabalho utilizou o gás radônio como um indicador para a análise de gás subsuperficial do solo, uma vez que este gás nobre apresenta boa solubilidade em uma ampla gama de NAPL, sendo parcialmente retido na contaminação NAPL. Portanto, uma diminuição da atividade de gás radônio no solo contaminado pode ser esperada, devido à elevada capacidade de particionamento do radônio em NAPL, o que permite que o NAPL retenha uma parte do radônio anteriormente disponível nos poros do solo. O levantamento foi realizado em uma indústria abandonada, contaminada por NAPL pouco volátil, localizada na zona sudeste da cidade de São Paulo, entre junho de 2014 e maio de 2015. A concentração de radônio foi avaliada pela metodologia de detecção passiva com detectores sólidos de traços nucleares (SSNTD) tipo CR-39 em dez estações de monitoramento instaladas na área contaminada investigada e nomeadas de “A” até “J”. A média das concentrações de atividade de radônio para as oito estações de monitoramento em locais supostamente não contaminados variou de $(22 \pm 4) \text{ kBq.m}^{-3}$ a $(39 \pm 4) \text{ kBq.m}^{-3}$. Para as duas estações de monitoramento supostas como locais contaminados, as concentrações de radônio foram $(1,4 \pm 0,4) \text{ kBq.m}^{-3}$ e $(13 \pm 9) \text{ kBq.m}^{-3}$. Os resultados demonstraram que o método utilizado foi consistente com as técnicas convencionais de investigação ambiental para a maioria das estações de monitoramento em diferentes estações do ano. Resultados obtidos com CR-39 variam ao longo dos períodos de exposição, devido à sazonalidade. Não foi observada relação entre as oscilações das concentrações de atividade de radônio e o volume de chuva acumulada nos diferentes períodos de exposição dos detectores CR-39. As menores concentrações de atividade do ^{222}Rn ocorreram nas estações de monitoramento

“G” e “H” e verificou-se por espectrometria gama, que a baixa atividade não está relacionada à concentração de atividade de seu pai ^{226}Ra na série do decaimento radioativo do ^{238}U , reforçando a teoria de retenção do gás radônio nos locais contaminados por NAPL. Resultados da etapa de remediação comprovaram que a técnica utilizada neste trabalho foi mais eficiente que as técnicas convencionais de investigação ambiental, especialmente para as estações de monitoramento “D” e “G” na área contaminada investigada.

RADON AS AN INDICATOR OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY HYDROCARBONS IN FREE-PHASE

Crislene Mateus

ABSTRACT

Contaminated sites by NAPL (Non-Aqueous Phase-Liquids) may lead to safety risks to human health and to ecosystems, restrictions to urban development and decrease of real estate value. This work used the radon gas as an indicator for the analysis of subsurface soil gas, once this noble gas presents good solubility in a wide range of NAPL, being partially retained in the NAPL contamination. Therefore, a decrease of the activity of radon in the contaminated soil gas can be expected, due to the high capacity of partitioning of radon in NAPL, which allows that the NAPL retain part of the radon previously available in the soil pores. The survey was carried out at a disused industry, contaminated by low volatile NAPL, located at southeast of São Paulo city, from June/14 to May/15. Radon was evaluated by passive detection methodology with CR-39 solid state nuclear track detectors (SSNTD) in ten monitoring stations installed in the contaminated area investigated and named "A" to "J". Radon concentrations average for the eight monitoring stations at non-contaminated locations varied from $(22 \pm 4) \text{ kBq.m}^{-3}$ to $(39 \pm 4) \text{ kBq.m}^{-3}$. For the two monitoring stations assumed as contaminated locations, radon concentrations average were $(1.4 \pm 0.4) \text{ kBq.m}^{-3}$ and $(13 \pm 9) \text{ kBq.m}^{-3}$. The results have shown good agreement between the used method and the conventional environmental investigation techniques, for the majority of the monitoring stations in different seasons. Results obtained with CR-39 detectors varied over the exposure time due to the different seasons. No relation was observed between radon activity concentrations and rain volume accumulated over the different CR-39 exposure times. The lowest ^{222}Rn activity concentrations occurred in "G" and "H" monitoring stations, also verifying by gamma-ray spectrometry, that the low activities are not related to the activity concentration of its father ^{226}Ra from the ^{238}U decay chain, reinforcing the theory that radon gas is retained in sites where NAPL contamination is present. Results obtained during environmental remediation

proved that the methodology employed in this study was more efficient than the conventional investigation techniques, specially for the “D” and “G” monitoring stations to the investigated site.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Áreas contaminadas e legislação no estado de São Paulo e no Brasil.....	18
1.2 Tecnologias convencionais de detecção de contaminação ambiental por NAPL.....	20
1.3 O radônio	23
1.4 Técnica utilizada neste trabalho.....	25
1.5 Justificava	27
2 OBJETIVOS.....	28
2.1 Objetivo geral	28
2.2 Objetivos específicos	28
3 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA CONTAMINADA INVESTIGADA	29
3.1 Localização e aspectos geológicos	29
3.2 Índice pluviométrico	31
3.3 Descrição da contaminação de interesse.....	31
3.4 Extensão da pluma de NAPL estimada por técnicas convencionais de investigação ambiental.....	32
3.5 Remediação da água subterrânea e remoção, transporte e destinação de solo	33
3.5.1 Estaqueamento	33
3.5.2 Escavação do solo.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Radônio no gás do solo.....	38
4.1.1. Técnicas de detecção de ^{222}Rn	38
4.1.2 Escolha dos locais para monitoramento de ^{222}Rn	39
4.1.3 Estações de monitoramento de ^{222}Rn	41
4.1.4 Revelação química e leitura dos traços dos detectores CR-39	42
4.1.5 Cálculo da concentração de atividade de ^{222}Rn	44
4.1.6 Comparação Interlaboratorial	46
4.1.7 Detector ativo de ^{222}Rn tipo <i>AlphaGUARD</i> [®]	46
4.2 Radioatividade natural em amostras de solo.....	47
4.2.1 Espectrometria gama.....	48
4.2.2 Coleta e preparo das amostras de solo	49
4.2.3 Sistema de detecção da concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K	51

4.2.4 Cálculo da concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K	52
4.2.5 Fator de autoatenuação gama.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1 Atividades realizadas na área contaminada investigada.....	58
5.2 Concentrações de ^{222}Rn determinadas com detectores CR-39 nas diferentes estações do ano.....	58
5.2.1 Comparação interlaboratorial	64
5.3 Concentração de atividade de ^{222}Rn monitorada com detectores CR-39 em relação ao índice pluviométrico	64
5.4 Comparação entre as medidas dos detectores CR-39 e do monitor <i>AlphaGUARD</i> [®]	68
5.5 Média aritmética da concentração de atividade de ^{222}Rn monitorada com detectores CR-39 e pluma de NAPL estimada por técnicas convencionais de investigação ambiental	71
5.6 Densidade aparente das amostras de solo	73
5.7 Fatores de autoatenuação gama das amostras de solo	75
5.8 Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras de solo	78
5.9 Comparação entre a concentração de atividade de ^{222}Rn obtida com detectores CR-39 e a concentração de atividade de ^{226}Ra obtida por espectrometria gama nas amostras de solo	83
5.10 Média aritmética da concentração de atividade de ^{222}Rn monitorada com detectores CR-39 e localização da contaminação identificada na remediação.....	84
6 CONCLUSÕES.....	88
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
APÊNDICE A – FATORES DE AUTOATENUAÇÃO E DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM 06 DE DEZ. DE 2014 NAS ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO DE ^{222}Rn DA ÁREA CONTAMINADA INVESTIGADA NAS ENERGIAS DE TRANSIÇÃO GAMA DAS FONTES PUNTUAIS UTILIZADAS E RESPECTIVAS INCERTEZAS (INTERWINNER6.0, 2004).	90
APÊNDICE B – CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE ^{226}Ra , ^{232}Th E ^{40}K DAS AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM 06 DE DEZEMBRO DE 2014 NAS ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO DE ^{222}Rn DA ÁREA CONTAMINADA INVESTIGADA E RESPECTIVAS INCERTEZAS.	91
ANEXO – 1º EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO, LABORATÓRIO DE RADIOMETRIA AMBIENTAL, GERÊNCIA DE RADIOMETRIA AMBIENTAL DO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, IPEN/CNEN-SP, ORGANIZADO E COORDENADO POR R. R DE AQUINO, 2014.....	92

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
--	-----------

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1 - Fases do LNAPL(<i>light non-aqueous phase liquids</i> ou fase líquida não aquosa leve) e do DNAPL (<i>dense non-aqueous phase liquids</i> ou fase líquida não aquosa densa) na subsuperfície (Bosco, 2008).	21
FIGURA 2 – Série de Decaimento Radioativo do urânio ²³⁸ U (adaptado de Attix, 1986). 24	24
FIGURA 3 – Esquema do princípio da redução local da concentração de gás radônio no solo da vizinhança do volume de solo contaminado (Schubert et al., 2002).	26
FIGURA 4 – (a) Mapa do Brasil com o estado de São Paulo em vermelho, (b) Mapa do estado de São Paulo com a cidade de São Paulo em vermelho, (c) Mapa da cidade de São Paulo com a localização da área contaminada investigada no bairro da Mooca.	29
FIGURA 5 – Mapa geológico da cidade de São Paulo com destaque para a zona sudeste onde está localizada área contaminada investigada (Atlas, 2016).	31
FIGURA 6 – Localização pluma de NAPL estimada por técnicas convencionais na área contaminada investigada (ConAm, 2014).	33
FIGURA 7 – (a) Estaca hélice utilizada no estaqueamento e (b) Detalhe do solo impregnado por óleo (ConAm, 2015b).	35
FIGURA 8 – (a) Cava mostra exposição do aquífero e formação da fase livre e (b) Confinamento da fase livre com boias flutuantes e bombeamento direto com o Sistema MPE móvel na cava principal. (ConAm, 2015b).	37
FIGURA 9 – Localização das estações de monitoramento de radônio na área contaminada investigada (adaptado de ConAm, 2014).	41
FIGURA 10 – (a) Câmara de difusão NRPB com detector CR-39 centralizado e fixado, (b) Invólucro contendo a sílica utilizada para evitar umidade e (c) Esquema ilustrativo da estação de monitoramento de radônio. (Fotos acervo pessoal, 2014).	42
FIGURA 11 – (a) Tubo de ensaio contendo um detector CR-39 em solução de KOH a 30%, (b) Tubos de ensaio dispostos em estante metálica e inseridos em equipamento de banho-maria Quimis, (c) Banho-maria Quimis utilizado para revelação (Fotos acervo pessoal, 2015).	43
FIGURA 12 – (a) Microscópio óptico Zeiss modelo <i>AxioImager</i> , utilizado para visualizar os traços e computador, (b) Imagem dos traços em um detector CR-39, visualizada por meio do <i>software</i> AXIOVISION na tela do computador, após revelação química (Fotos acervo pessoal, 2015).	44

FIGURA 13 – Medida da concentração de radônio no gás do solo do local estudado e seus principais componentes. (a) <i>Alphabomba</i> , (b) <i>AlphaGUARD</i> [®] , (c) Sonda, (d) Mangueira e (e) Filtro (Foto, acervo pessoal, 2015).....	47
FIGURA 14 – Sistema convencional de detecção e aquisição de dados por espectrometria gama de alta resolução	49
FIGURA 15 – (a) Amostrador utilizado na coleta de solo, (b) Amostra de solo da estação de monitoramento “A” condicionada em saco de polietileno para transporte, (c) Amostras identificadas dispostas em placas de Petri para pesagem (d) Secagem das amostras em estufa, (e) Almofariz e peneira utilizados na preparação das amostras, (f) Frascos padrão de polietileno de alta densidade de 100 mL com amostras identificadas, selados e envoltos em filme plástico transparente (Fotos acervo pessoal, 2015).....	50
FIGURA 16 – (a) Detector HPGe utilizado para as medidas das amostras, (b) Eletrônica associada ao sistema de medida do detector HPGe, (c) Arranjo experimental (Fotos acervo pessoal, 2015)	51
FIGURA 17 – (a) Detector HPGe utilizado na obtenção dos fatores de autoatenuação, (b) Eletrônica associada do sistema de medida, (c) Arranjo experimental para obtenção dos fatores de autoatenuação dentro da blindagem, (d) Colimador com fonte radioativa puntual padrão de ¹⁵² Eu utilizada (Fotos acervo pessoal, 2015).....	56
FIGURA 18 – Concentrações de atividade de ²²² Rn obtidas com CR-39 no local estudado.	61
FIGURA 19 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ²²² Rn obtidas com CR-39 no inverno (campanha 3).	62
FIGURA 20 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ²²² Rn obtidas com CR-39 na primavera (campanha 4).	63
FIGURA 21 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ²²² Rn obtidas com CR-39 no verão (campanha 6).....	63
FIGURA 22 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ²²² Rn obtidas com CR-39 no outono (campanha 8).	64
FIGURA 23 – Localização aproximada das estações meteorológicas em relação à área contaminada investigada (INMET, 2016; IAG, 2016 ; CGE, 2016 e PMRA 2015/ 2016).	65
FIGURA 24 – Índice pluviométrico mensal em mm (INMET, 2016; IAG, 2016; CGE, 2016 e PMRA 2015/ 2016).....	66

FIGURA 25 – Média ponderada das concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com CR-39 e chuva acumulada (INMET, 2016; IAG, 2016 e CGE,2016) dos períodos de exposição dos detectores.....	67
FIGURA 26 – Concentração de atividade de ^{222}Rn utilizando CR-39 e o <i>AlphaGUARD</i> [®]	69
FIGURA 27 – Mapa de isoconcentração de atividade de ^{222}Rn (kBq.m^{-3}) utilizando o <i>AlphaGUARD</i> [®]	70
FIGURA 28 – Mapa da isoconcentração média de atividade de ^{222}Rn (kBq.m^{-3}) utilizando detectores CR-39 considerando as seis últimas campanhas de monitoramento.	72
FIGURA 29 – Densidades aparentes das amostras de solo coletadas na área contaminada investigada em 06 de dezembro de 2014. A incerteza da densidade aparente é de 3%.	75
FIGURA 30 – Curva de autoatenuação para a amostra de solo coletada na estação de monitoramento “J” de densidade aparente $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$	75
FIGURA 31 – Fatores de autoatenuação por energia para as 10 amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento de radônio em 06 de dezembro de 2014.	76
FIGURA 32 – Fatores de autoatenuação para as amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento “A” e “E” de densidade aparente $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$	77
FIGURA 33 – Fatores de autoatenuação para as amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento “D” e “G” de densidade aparente $1,13 \text{ g.cm}^{-3}$	77
FIGURA 34 – Espectro da amostra de solo coletada na estação “J” de monitoramento de ^{222}Rn da área contaminada investigada em 06 de dezembro de 2014, indicando as energias de alguns dos radionuclídeos naturais de interesse (Foto acervo pessoal, 2015).	79
FIGURA 35 – Concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K para as 10 amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento de radônio em 06 de dezembro de 2014.	79
FIGURA 36 – Concentração de atividade de ^{226}Ra em função da concentração de atividade de ^{232}Th para as amostras de solo estudadas.....	81
FIGURA 37 – Concentração de atividade de ^{226}Ra em função da concentração de atividade de ^{40}K para as amostras de solo estudadas.....	82
FIGURA 38 – Concentração de atividade de ^{232}Th em função da concentração de atividade de ^{40}K para as amostras de solo estudadas.....	82
FIGURA 39 – Concentrações de atividade de ^{226}Ra avaliadas por espectrometria gama em amostras de solo e média aritmética das concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com detectores CR-39.....	83

FIGURA 40 – Comparação da isoconcentração de atividade de ^{222}Rn ($\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$) obtida com detectores CR-39 e localização da contaminação identificada na remediação (Adaptado de ConAm, 2015b). 85

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Descrição dos locais da instalação das estações de monitoramento de ^{222}Rn	40
TABELA 2 – Transições das energias dos raios gama utilizados para a determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K	53
TABELA 3 – Transições das energias dos raios gama selecionados para a determinação dos fatores de autoatenuação.	57
TABELA 4 – Cronograma das atividades realizadas na área contaminada investigada	58
TABELA 5 – Concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com detectores CR-39 e respectivas incertezas.....	59
TABELA 6 – Mediana da concentração de atividade de ^{222}Rn e incertezas obtidas com detector <i>AlphaGUARD</i> [®]	68
TABELA 7 – Comparação entre resultados obtidos com diferentes detectores de radônio.	70
TABELA 8 – Média aritmética da concentração de atividade de ^{222}Rn para as seis últimas campanhas, desvios-padrão e incerteza das medidas com detectores CR-39.....	71
TABELA 9 – Comparação entre técnicas de investigação ambiental utilizadas na identificação de contaminação por NAPL.	72
TABELA 10 – Concentração de ^{222}Rn no gás do solo encontradas na literatura.....	73
TABELA 11 – Densidade aparente (em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) das amostras de solo coletadas em 06 de dezembro de 2014 nas estações de monitoramento de ^{222}Rn da área contaminada investigada. A incerteza da densidade aparente é de 3%.....	74
TABELA 12 – Concentrações de atividade de ^{40}K , ^{226}Ra e ^{232}Th em amostras de solo deste trabalho e da literatura.	80
TABELA 13 – Comparação entre técnicas de investigação ambiental utilizadas na identificação de contaminação por NAPL e dados da remediação.....	86

1 INTRODUÇÃO

1.1 Áreas contaminadas e legislação no estado de São Paulo e no Brasil

A contaminação do solo e das águas subterrâneas é um assunto de crescente preocupação em países industrializados, principalmente nos Estados Unidos e na Europa. Esse problema ambiental torna-se mais grave para centros urbanos industriais como a região metropolitana de São Paulo. Órgãos como a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), possuem a atribuição de administrar os problemas ambientais, devem disponibilizar soluções que contemplem um conjunto de medidas que assegurem tanto o conhecimento das características e dos impactos causados por áreas contaminadas, quanto à criação e aplicação de instrumentos necessários à tomada de decisão e às formas de remediação mais adequados, sempre com o objetivo de minimizar os riscos à população e ao ambiente, decorrentes da existência das mesmas. Outras responsabilidades como a fiscalização e punição fazem parte de suas atribuições (CETESB, 2015).

De acordo com a CETESB (CETESB, 2015), área contaminada pode ser definida como uma área local ou terreno onde há comprovadamente contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente como, por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Dessa forma, pode-se definir uma área degradada como uma área onde ocorrem processos de alteração das propriedades físicas e/ou químicas de um ou mais compartimentos do meio ambiente.

Em linhas gerais, vários são os problemas gerados pelas áreas contaminadas. Sánchez (1998) aponta quatro problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades. A presença de uma área contaminada pode representar também a limitação dos usos possíveis do solo, induzindo restrições ao desenvolvimento urbano e problemas econômicos relativos ao valor dos imóveis.

Segundo a CETESB (CETESB, 2015), outro problema de grande importância é a contaminação das águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público, além do comprometimento de aquíferos ou reservas importantes de águas subterrâneas.

Para Sánchez (1998) a existência de áreas contaminadas gera não somente problemas evidentes, como a ocorrência ou a possibilidade de explosões e incêndios, mas também ocasiona danos ou riscos à saúde das pessoas e ecossistemas, ocasionados por processos que se manifestam, em sua maioria, em longo prazo, provocando: o aumento da incidência de doenças em pessoas expostas às substâncias químicas presentes em águas subterrâneas coletadas em poços; contato dermal e ingestão de solos contaminados por crianças ou trabalhadores, inalação de vapores e consumo de alimentos contaminados (hortas irrigadas com águas contaminadas ou cultivadas em solo contaminado e animais contaminados).

A saúde e o bem-estar da população, a fauna e a flora, a qualidade do solo, das águas e do ar os interesses de proteção à natureza e paisagem a ordenação territorial e planejamento regional e urbano, a segurança e ordem pública são considerados bens a proteger segundo a Política Nacional do Meio Ambiente estabelecida pela Lei Federal nº 6.938 (1981).

As autoridades competentes devem fazer uso da Lei Federal nº 6.938 (1981) também em seu artigo 14, responsabilizando os infratores, pois está redigido "Sem obstar a aplicação das penalidades previstas neste artigo, é o poluidor obrigado, independentemente da existência de culpa, a indenizar ou reparar os danos causados ao meio ambiente e a terceiros, afetados por sua atividade. O Ministério Público da União e dos Estados terá legitimidade para propor ação de responsabilidade civil e criminal, por danos causados ao meio ambiente".

Ainda em âmbito federal, em dezembro de 2013 foi estabelecida a Resolução CONAMA nº 460, dando nova redação à Resolução CONAMA nº 420 (alterando o prazo do art. 8º, e acrescentando novo parágrafo) “dispondo sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas” (CONAMA, 2009; CONAMA, 2013).

A Lei Estadual nº 6.134 (1988) dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo; no seu artigo 4º, a saber: "os órgãos estaduais competentes manterão serviços indispensáveis à avaliação dos recursos hídricos

do subsolo, fiscalizarão sua exploração e adotarão medidas contra a contaminação dos aquíferos e deterioração das águas subterrâneas".

Na região metropolitana de São Paulo, principal região industrial do Brasil, antigas áreas industriais desativadas vêm sendo utilizadas para novas finalidades como residencial ou comercial, indicando a necessidade do desenvolvimento de técnicas que economizem tempo e investimentos para a identificação da contaminação e posterior remediação.

1.2 Tecnologias convencionais de detecção de contaminação ambiental por NAPL

Segundo a CETESB (CETESB, 2015), os poluentes ou contaminantes podem ser transportados propagando-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores.

Em seu manual de gerenciamento, a CETESB (CETESB, 1999) afirma que os hidrocarbonetos, bifenilas policloradas (PCBs), asbestos, sulfatos e alguns metais usados em pigmentos e acabamentos podem ser considerados como contaminantes "residentes", pois podem estar presentes da maioria das atividades industriais.

Em uma contaminação heterogênea de hidrocarbonetos com água, a fase composta pelos hidrocarbonetos recebe a denominação de NAPL (*non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa ou ainda fase livre). Existem dois tipos de NAPL: LNAPLs (*light non-aqueous phase liquids* ou fase líquida não aquosa leve), que apresentam densidade menor que a água e estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, como a gasolina, diesel, querosene, acetona e benzeno, e os DNAPLs (*dense non-aqueous phase liquids* ou fase líquida não aquosa densa), de densidade maior que a água e estão relacionados a uma ampla variedade de atividades industriais. Como exemplos de DNPLs, citam-se os clorinados, percloroetileno, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano e outros solventes (Ferreira & Zuquette, 1998).

De acordo com Boscov (2008), os compostos NAPL podem ser mais leves que a água, tendendo a flutuar no aquífero, ou mais densos do que a água, o que facilita sua percolação em sentido descendente pelo aquífero. Em uma área contaminada por NAPL, os contaminantes podem ser encontrados na subsuperfície nas fases: vapor, adsorvida, residual, livre e dissolvida (FIG. 1):

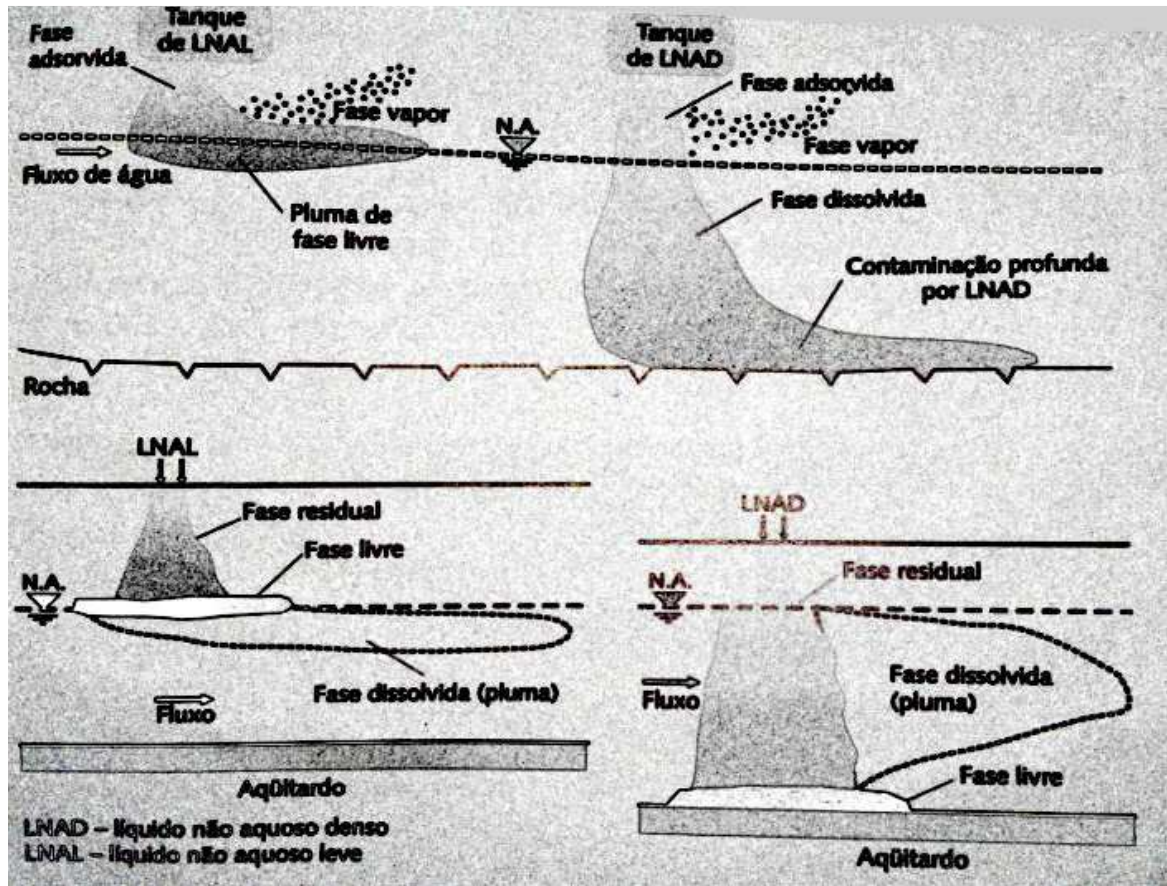


FIGURA 1 - Fases do LNAPL (*light non-aqueous phase liquids* ou fase líquida não aquosa leve) e do DNAPL (*dense non-aqueous phase liquids* ou fase líquida não aquosa densa) na subsuperfície (Bosco, 2008).

- Fase vapor: é a fase gasosa dos componentes voláteis. Apresenta alta mobilidade, podendo acumular-se em espaços confinados como garagens subterrâneas, porões etc. Apresenta risco de explosão.
- Fase adsorvida: consiste no produto que fica associado à superfície do sedimento devido às forças elétricas, esta fase está relacionada à fração orgânica do solo. Produto retido na fase sólida do aquífero. Não apresenta mobilidade. Representa uma fonte de contaminação para as águas subterrâneas (em escala muito menor do que as fases livre e residual).
- Fase Residual: apresenta-se na forma de gotas desconectadas presas no interior dos poros. Produto em fase separada (imiscível ou parcialmente miscível) que não apresenta mobilidade no meio poroso. Representa uma fonte de contaminação para as águas subterrâneas. Apresenta risco de explosão e incêndio.

- Fase livre: produto em fase separada (imiscível ou parcialmente miscível) que apresenta mobilidade no meio poroso. Representa uma fonte de contaminação para as águas subterrâneas. Apresenta risco de explosão e incêndio.

- Fase dissolvida: É constituída pela dissolução de compostos polares e por uma fração emulsionada. Possui maior mobilidade, movimentando-se junto com a água subterrânea. Devido à mobilidade muito elevada é responsável pelo transporte do contaminante a grandes distâncias da fonte de contaminação. É de grande importância, pois a água subterrânea é considerada um bem a ser preservado.

Ao longo do tempo, pode ocorrer transferência de massa de contaminante entre as fases mencionadas (BOSCOV, 2008).

Após o derramamento de um NAPL na superfície do terreno, o líquido migra para baixo através da zona não saturada do subsolo. Há, então, a formação de gânglios do líquido, que ficam retidos nos poros do solo, criando uma fase denominada residual. No caso dos LNAPL, o líquido se deposita no topo da franja capilar. Em presença dos DNAPL, o líquido continua a migrar para baixo através da zona saturada, até toda a sua massa ser distribuída como fase residual ou até encontrar uma camada impermeável, formando uma fase livre (Maranhão et al., 2007).

Os métodos de *screening* ou de varredura têm como função confirmar ou não a suspeita de contaminação numa determinada área de interesse por meio de técnicas que economizem tempo e investimentos. Os objetivos são: confirmar a existência de contaminantes, confirmar a hipótese de distribuição espacial da contaminação, definir a lista de contaminantes suspeitos, obtendo para cada um deles valores aproximados de concentração média (semiquantitativo) e de heterogeneidade de distribuição espacial (*hot spots* ou pontos concentrados). (CETESB, 1999).

Para uma dada região de estudo, a CETESB (CETESB, 1999) afirma que se deve ter uma indicação prévia de quais contaminantes confirmar, indicação essa que é proveniente da fase anterior obtida por meio de investigação preliminar, histórico industrial, fotos aéreas, etc.

Atualmente, no Brasil, as tecnologias de varredura mais utilizadas são os cromatógrafos portáteis a gás tipo PID (*photoionization detector* ou detector de fotoionização) e sensores por oxidação catalítica, úteis para analisar as concentrações de determinados contaminantes no gás do solo, sendo empregados também para mapear a extensão da contaminação. O *Innova SV (Soil Vapor Monitor)*, da *Thermo Gastech*, é o detector de vapores de hidrocarbonetos de petróleo no solo mais utilizado nas

investigações de passivo ambiental em áreas potencialmente contaminadas por vazamentos de combustíveis, como postos de combustíveis, por exemplo. Já o *Phocheck Tiger* oferece a maior faixa de leitura disponível, detectando VOCs (compostos orgânicos voláteis) desde traços e baixíssimas concentrações em partes por bilhão até ultra concentrações de até 20.000 partes por milhão; as leituras podem ser exibidas em ppm (partes por milhão) ou em mg/m^3 (Clean, 2016).

A técnica por oxidação catalítica é mais eficaz na medida de VOCs (compostos orgânicos voláteis) do solo e pode, por exemplo, ser usada no caso de contaminação do solo com BETX (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos). Levantamentos de gás no solo para VOC, no entanto, não tem utilidade caso a contaminação ocorra por hidrocarbonetos não voláteis, tais como diesel ou óleos hidráulicos (Schubert et al., 2005).

Segundo Schubert et al. (2005), outra metodologia de investigação de gases do solo é a determinação de padrões de concentração dos metabolitos dos NAPL gasosos (CO_2 , H_2S , CH_4), os quais indicam intrinsecamente os processos de biodegradação forçados e assim a presença de NAPLs. No entanto, esta abordagem depende de um grau suficiente de bioatividade, que não pode ser esperado para contaminações recentes ou por NAPL muito pesado.

Para Schubert et al. (2005) um dos principais problemas enfrentados na avaliação de risco em instalações industriais poluídas é a contaminação do subsolo por NAPL, uma vez que, geralmente, traçar a extensão da pluma usando técnicas convencionais de investigação ambiental está associado à dificuldade de não saber ao certo a localização e quantidade de poços de monitoramento a serem instalados. Em um esforço para traçar a contaminação do subsolo de forma tão precisa quanto possível, poços de monitoramento são instalados na área de interesse e amostras de águas subterrâneas e do solo são levadas para o laboratório para análise. No entanto, o número final de poços de monitoramento quase nunca é suficiente para o mapeamento preciso da contaminação, e isso pode vir a resultar em decisões errôneas em relação à real extensão da pluma de contaminação e ao tipo de remediação adotada.

1.3 O radônio

Devido à abundância dos elementos ^{238}U (meia vida de 4,5 bilhões de anos) e ^{226}Ra (meia vida de 1622 anos) na superfície da Terra e suas extensas meia-vidas, o gás ^{222}Rn está continuamente sendo formado no solo e liberado para o ar (Eisenbud, 1987).

Kathren (1998) afirma que a emissão natural do ^{222}Rn (meia vida de 3,82 dias) a partir do ^{226}Ra em solos é a maior fonte de radônio na atmosfera global.

Segundo Sabol & Weng (1995), o radônio (^{222}Rn) é considerado o elemento mais significativo de exposição humana a todas as fontes de radiação.

Para fins deste trabalho, Rn-222 ou “radônio” ou ^{222}Rn representam, indistintamente o radionuclídeo ^{222}Rn .

O ^{222}Rn é um elemento da família dos gases nobres, que caracteriza-se pela estabilidade eletrônica, por isso dificilmente interage com outros elementos; possui capacidade de emanar do solo ou rocha com extrema facilidade e de concentrar-se em ambientes fechados; o ^{222}Rn tem origem na desintegração radioativa do ^{226}Ra por decaimento alfa, na série radioativa do ^{238}U (FIG. 2), sendo o único elemento gasoso desta longa série de decaimentos radioativos (Eisenbud, 1987).

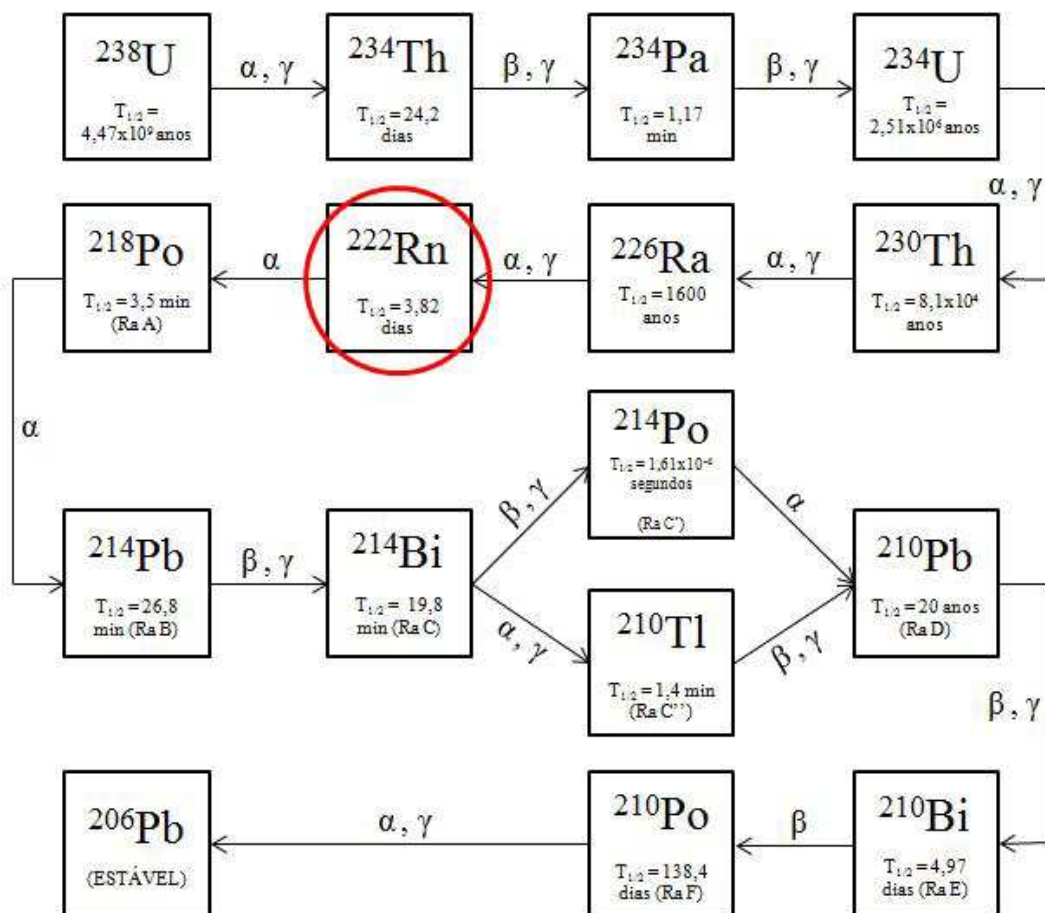


FIGURA 2 – Série de Decaimento Radioativo do urânio ^{238}U (adaptado de Attix, 1986).

De acordo com Schubert et al. (2001), a concentração de atividade de ^{222}Rn no gás do solo depende principalmente da taxa produção de radônio da matriz do solo (que é

regulada pela atividade de rádio A_{Ra} [Bq.kg^{-1}] e pelo coeficiente de emanção da matriz mineral ε [adimensional]) e das propriedades físicas do solo (porosidade preenchida por gás, n [adimensional]) e densidade seca da matriz mineral ρ_d [kg.m^{-3}]). Para um solo praticamente seco, a concentração de atividade de radônio no gás do solo, pode ser calculada por meio da equação 1:

$$C_{ar} = \frac{\varepsilon \times A_{Ra} \times \rho_d}{n} \quad (1)$$

Deve ser mencionado que a concentração de gás radônio no solo aumenta se a água é adicionada a este solo. Isto ocorre porque o coeficiente de partição para o radônio entre água e ar, $K_{\text{água/ar}}$ [adimensional], é cerca de 0,25, o que significa que a concentração de equilíbrio do radônio em ar é quatro vezes maior do que em água (Schubert et al., 2001).

1.4 Técnica utilizada neste trabalho

A abordagem discutida neste trabalho baseia a análise de gás do solo utilizando o ^{222}Rn como indicador. A propriedade que torna o radônio um indicador NAPL é sua boa solubilidade numa vasta gama de NAPLs (Clever, 1979 *apud* Schubert et al., 2001).

O ^{222}Rn está naturalmente presente no gás do solo e, devido ao seu caráter de gás nobre, migra em direção à contaminação por NAPL por meio dos poros do solo, sem sofrer reação. Segundo Clever (1979 *apud* Schubert et al., 2001), o ^{222}Rn apresenta afinidade com benzeno, tolueno, octanol e outros compostos orgânicos. Portanto, devido à elevada capacidade de particionamento do radônio em NAPLs, que permite que os NAPLs retenham parte do radônio antes disponível nos poros do solo, é esperada uma diminuição da atividade do ^{222}Rn no gás do solo próximo à contaminação por fase livre (Schubert et al., 2001).

Schubert (et al., 2002), considerando a solubilidade muito boa do radônio numa vasta gama de NAPLs (Barton, 1991; Lewis et al., 1987, Schubert et al., 2000), acreditam que a contaminação NAPL da subsuperfície intercepta parte do gás radônio do solo, resultando em uma redução local da concentração de gás radônio do solo nas imediações do volume de solo contaminado (FIG. 3). Desde que o efeito do NAPL no gás radônio do solo seja significativo, uma contaminação NAPL poderá ser indiretamente localizada por meio da realização de uma pesquisa de radônio simples sobre uma malha de amostragem que abrange a área contaminada a ser investigada.

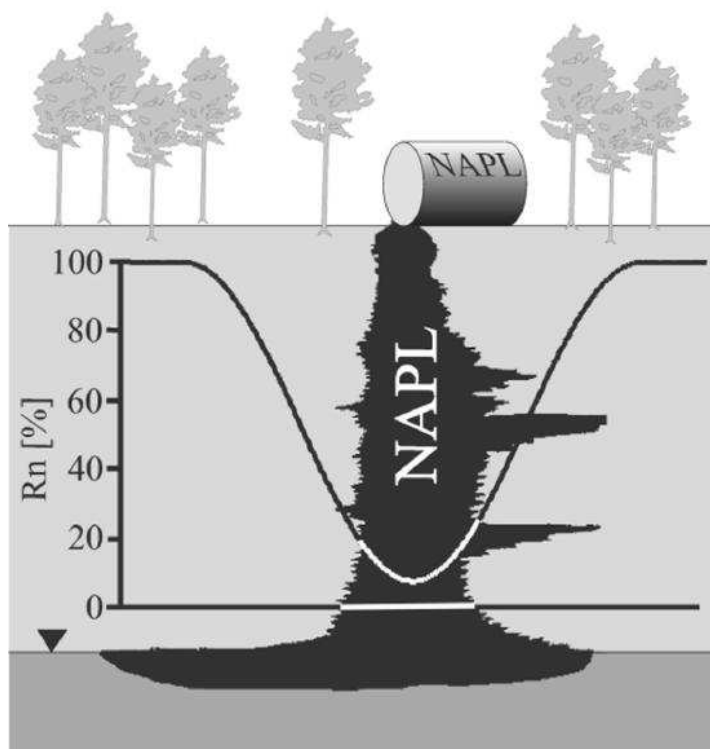


FIGURA 3 – Esquema do princípio da redução local da concentração de gás radônio no solo da vizinhança do volume de solo contaminado (Schubert et al., 2002).

A técnica que usa o ^{222}Rn possui a vantagem de poder localizar e delimitar plumas de fase livre mesmo quando a quantidade de vapores orgânicos que alcançam a superfície, estão numa concentração pequena ou inexistente. Este é o caso das misturas de NAPL que apresentam baixo conteúdo de vapores orgânicos, ou de plumas de NAPL localizadas em grandes profundidades ou abaixo do lençol freático (De Miguel et al., 2008). Em sua pesquisa, para a determinação da concentração do radônio, De Miguel et al. (2008) utilizou o monitor de radônio SARAD[®] RTM 2100 em que os filhos do ^{222}Rn e do ^{220}Rn (^{218}Po , ^{214}Po e ^{216}Po) são ionizados e recolhidos na superfície de um detector semiconductor. O decaimento radioativo subsequente destes isótopos é registrado com um analisador multicanal (espectrometria alfa).

O monitor *AlphaGUARD*[®] (Genitron, 2000) foi utilizado para medir a concentração de atividade do ^{222}Rn em amostras de águas subterrâneas, coletadas em postos de gasolina onde ocorreram vazamentos de tanques de combustíveis em Santa Bárbara d'Oeste, São Paulo (Bonotto & Galhardi, 2012). Segundo Bonotto & Galhardi (2012), quanto maior a proporção de fase livre e residual, menos radônio é esperado nas águas subterrâneas e no ar do solo próximo ao local da contaminação NAPL, devido à partição do radônio na fase orgânica. Além disso, quanto mais hidrocarbonetos dissolvidos em uma amostra de água

subterrânea, maior a concentração de radônio contido na mesma, devido ao particionamento do radônio nesta fase. Assim, pode ser possível realizar uma análise preliminar da presença de contaminação NAPL residual e a presença de plumas de contaminantes dissolvidos, entretanto os hidrocarbonetos dissolvidos não fornecerão informações quantitativas sobre a fração de combustíveis residuais nos aquíferos.

Em pesquisa realizada por Schubert et al. (2005), o radônio foi monitorado em solo composto por areias não consolidadas e cascalhos contendo concentrações elevadas de ^{226}Ra , temporariamente armazenados em *containers* no ININ (*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*), México. As experiências confirmaram que os detectores sólidos de traços nucleares são considerados adequados para a determinação da distribuição dos padrões de radônio na camada superior do solo, sendo, ainda, uma metodologia menos onerosa em termos de custos do que a espectrometria alfa.

1.5 Justificava

A motivação para a realização deste trabalho vem da necessidade de métodos de varredura (*screening*) alternativos, para melhor identificação de contaminantes em áreas poluídas por hidrocarbonetos em fase livre.

De acordo com a CETESB (CETESB, 2015), até dezembro de 2015 foram cadastradas 5.376 áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo, das quais 3.979 são postos de combustíveis e 917 indústrias, ou seja, devido às suas atividades, 91% do total de áreas possui risco potencial de contaminação por hidrocarbonetos em fase livre.

Pesquisas utilizando o gás radônio para localizar e delimitar contaminação por NAPL em ar do solo e águas subterrâneas vêm sendo realizadas em alguns países. Experimentos de laboratório e testes de campo utilizando metodologia de detecção ativa nas medidas de mudanças espaciais na concentração de atividade de radônio em gás do solo e das águas subterrâneas (Hunkeler, 1997; Semprini, 2000; Schubert et al., 2001, 2002, 2005 e 2007; De Miguel et al., 2008; Bonotto & Galhardi, 2012 e Bonotto et al., 2014) provaram a eficácia do método para localizar contaminação por hidrocarbonetos em fase livre.

Apesar do uso do ^{222}Rn como indicador de contaminação por NAPLs ser difundido na Europa e América do Norte, no Brasil temos carência de estudos na área. Espera-se que os resultados deste trabalho contribuam para que os órgãos de fiscalização ambiental nacionais sugiram esta metodologia em seus manuais e para que as empresas de engenharia ambiental passem a utilizá-la, quando aplicável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Implementar a metodologia que usa detectores sólidos de traços nucleares (SSNTD) tipo CR-39 para medir radônio na investigação ambiental de contaminação do solo e da água subterrâneos por NAPL.

2.2 Objetivos específicos

Para cumprir a finalidade proposta, os seguintes objetivos foram buscados:

- Medir os níveis de ^{222}Rn em uma área contaminada por hidrocarbonetos em fase livre e comparar os resultados obtidos com os dados da investigação ambiental que utiliza técnicas convencionais, avaliando suas vantagens e desvantagens;
- Descrever as propriedades dos contaminantes de interesse no solo e no aquífero;
- Identificar e descrever os fenômenos e eventos que possam afetar a eficiência da metodologia.

3 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA CONTAMINADA INVESTIGADA

3.1 Localização e aspectos geológicos

Este trabalho foi realizado em parceria com a empresa ConAm Consultoria Ambiental Ltda, que forneceu resultados de investigação ambiental por meio de técnicas convencionais e permitiu o acesso ao local de estudo para medições de radônio em gás do solo.

O local estudado está localizado no bairro da Mooca, zona sudeste da cidade de São Paulo (FIG. 4) em uma área urbana composta de comércios e residências e integra o *Rift Continental do Sudeste do Brasil* (Riccomini, 1989). Aluviões recentes compostos por areia de quartzo, cascalho, silte, argila e, localmente, turfa, são predominantes no local e sua gênese está associada com planícies aluviais dos rios Tamanduateí e Tietê (ConAm, 2014).

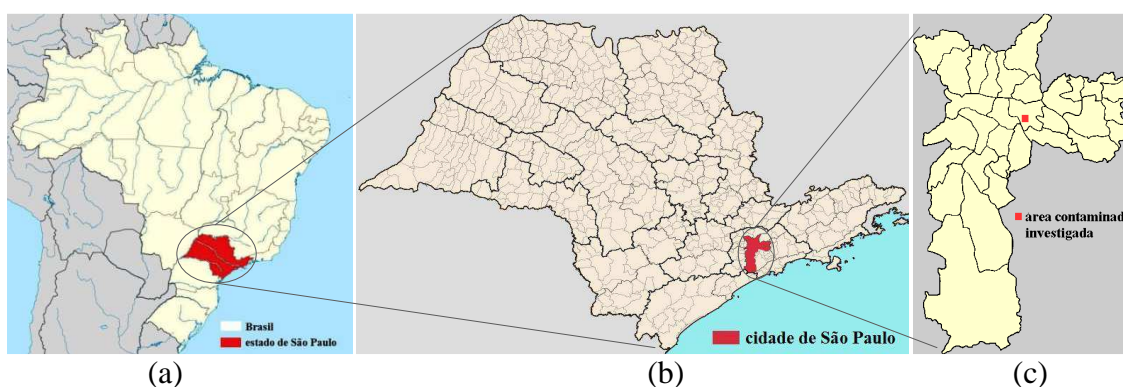


FIGURA 4 – (a) Mapa do Brasil com o estado de São Paulo em vermelho, (b) Mapa do estado de São Paulo com a cidade de São Paulo em vermelho, (c) Mapa da cidade de São Paulo com a localização da área contaminada investigada no bairro da Mooca.

O imóvel apresenta uma área total de 3.786,70 m². Os galpões que existiam no imóvel apresentavam piso impermeável enquanto as áreas de acesso apresentavam piso de paralelepípedo.

De acordo com o levantamento realizado junto à CETESB, à prefeitura de São Paulo e informações das pessoas que conhecem o histórico do imóvel, este terreno foi utilizado, entre a década de 40 e o ano de 2014, para a realização de diversas atividades industriais: fábrica de vidros; transporte de maquinário pesado; montagem e venda de stands, painéis, placas e faixas publicitárias; fábrica de tamancos; conserto de veículos automotores (oficina); montagem de bombas injetoras e triagem de material reciclável

urbano. Não existem registros detalhados sobre a localização das atividades desenvolvidas nos diferentes galpões existentes e, portanto toda a área foi considerada como potencialmente contaminada (ConAm, 2014).

Segundo ConAm (2014), ao longo dos anos de 2012 e 2013 foram realizados estudos de avaliação preliminar de contaminação subterrânea, investigação confirmatória e investigação detalhada com avaliação de risco e plano de intervenção. Atualmente está em processo de reabilitação para a construção de conjunto de edifícios residencial e comercial (ConAm, 2014).

Em termos de geologia e hidrogeologia local, a área é caracterizada por um perfil estratigráfico representado por uma camada de aterro seguida por lentes de argila orgânica e por uma camada contínua de solo argilo-arenoso (solo cuja sua granulometria é formada por argila e areia, maior quantidade de argila e menos de areia) que representa a matriz do aquífero. Abaixo disto ocorrem litologias areno-argilosas a arenosas de maior condutividade. O aquífero local apresenta uma componente preferencial de fluxo com direção de nordeste para sudoeste, sendo o Rio Tamandateí um dos pontos de descarga (ConAm, 2014). O nível do lençol freático inicia-se entre dois e três metros de profundidade.

A FIG. 5 mostra o mapa geológico da cidade de São Paulo com destaque para a zona sudeste, onde está localizada a área contaminada investigada neste trabalho. Dentro de seus limites administrativos, o município abrange esquematicamente três conjuntos de setores bastante diferenciados: a Bacia Sedimentar de São Paulo, de idade terciária; o seu rebordo granito-xisto-gnaíssico, desfeito em um sistema de blocos e cunhas em degraus, por um sistema de falhamentos antigos reativado pré-cambriano e as coberturas aluviais e colúvios quaternários (Atlas, 2016).

Segundo o Atlas Ambiental do Município de São Paulo (Atlas, 2016), os principais problemas de caráter geológico-geotécnico que afetam a ocupação no município são os escorregamentos, inundações e a erosão. A ocorrência desses fenômenos está na conjugação de condicionantes naturais tais como tipos de rochas, de relevo, presença de descontinuidades (xistosidades, fraturas, falhas) com as formas de ocupação urbana (supressão de vegetação, aterramento das várzeas, modificação do perfil natural da encosta pela execução de corte-aterro lançado, impermeabilização do solo, etc.).

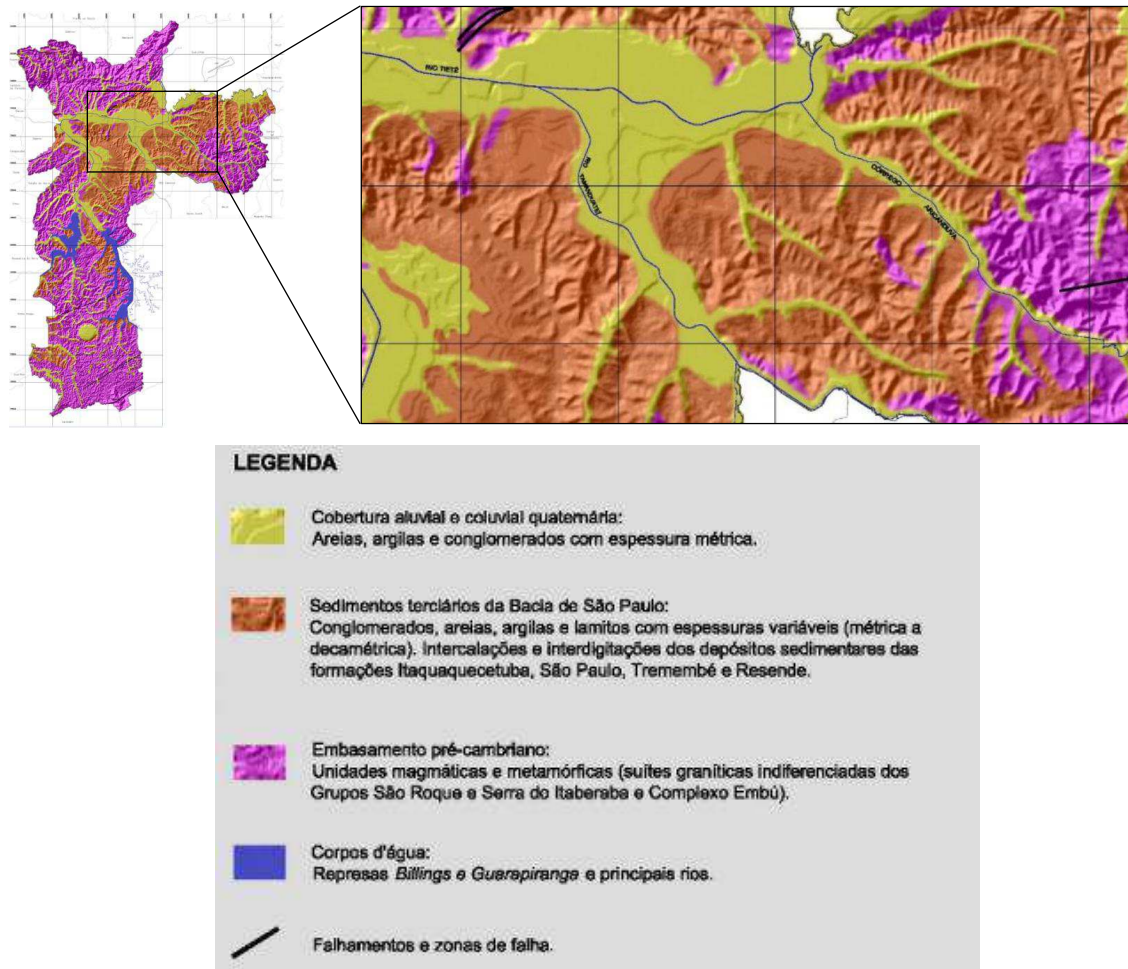


FIGURA 5 – Mapa geológico da cidade de São Paulo com destaque para a zona sudeste onde está localizada área contaminada investigada (Atlas, 2016).

3.2 Índice pluviométrico

Devido a sua grande extensão territorial, o Brasil apresenta diferentes regimes de precipitação e temperatura. A Região Sudeste possui estação seca bem definida no inverno e estação chuvosa de verão com chuvas convectivas (Quadro et al., 2016).

3.3 Descrição da contaminação de interesse

Estudos preliminares de investigação ambiental (ConAm, 2014) identificaram contaminação por fase livre (óleo escuro), TPH (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), antimônio e arsênio no solo contaminado. A fase livre, presente nos poços de monitoramento, é tipo LNAPL (fase livre leve, menos densa que a água). Encontrou-se este óleo escuro e viscoso, possivelmente utilizado como combustível em fornalhas da indústria de vidro, impregnado no solo na maioria das sondagens e também sobrenadante na água subterrânea avaliada por meio de poços de monitoramento ambiental.

Análises de TPH foram realizadas em amostras de solo e de água subterrânea pela ConAm. Um valor de TPH de 4.584,74 mg.kg⁻¹ em solo foi relatado, apresentando-se muito acima do limite de 1.000 mg.kg⁻¹ para solo estabelecido por CETESB (CETESB, 2007). Dois outros resultados também mostraram valores de TPH detectáveis, mas abaixo do limite aplicável em solo.

A determinação de TPH *finger print* por cromatografia gasosa tem como base o método EPA 8015 D. A quantificação é realizada observando-se as faixas dos carbonos e a identificação é feita por meio da comparação do perfil cromatográfico da amostra com o dos padrões de referência comercialmente disponíveis. Após a comparação e avaliação desses perfis, quando o TPH é detectado, os resultados podem ser: Gasolina, Querosene, Óleo Diesel ou Óleo Lubrificante, dependendo da quantidade de carbonos encontrados nas cadeias saturadas. A quantificação, quando aplicável, é realizada contra padrão certificado de n-alcenos das faixas correspondentes (Bioagri, 2016). O resultado desta análise revelou que as concentrações mais elevadas de TPH no solo ocorreram em cadeias com 36 carbonos, que corresponde à gama de óleo lubrificante (ConAm, 2014).

Em água subterrânea, foram detectadas contaminações pelos metais alumínio, ferro e manganês dissolvidos e TPH em dois poços de monitoramento com valores concentração de 886,7 µg/L e 984,7 µg/L acima do limite de 600 µg/L para água subterrânea estabelecido por CETESB (CETESB, 2007), além da constatação de fase livre em poços de monitoramento (ConAm, 2014).

A volatilização de compostos orgânicos depende da temperatura, fluxo da água subterrânea, a pressão atmosférica, da composição do hidrocarboneto, e da permeabilidade do solo (Minnich, 1993). O contaminante NAPL particular é composto de cadeia carbônica longa, indicando contaminação pouco volátil ou não volátil, explicando porque a investigação ambiental por SGS (*soil gas survey* ou pesquisa de gás do solo) na pesquisa por VOC não funcionou neste caso.

3.4 Extensão da pluma de NAPL estimada por técnicas convencionais de investigação ambiental

A FIG. 6 mostra os poços de monitoramento com e sem presença de contaminação NAPL, resultantes de técnicas convencionais de investigação ambiental: SGS e sondagens com a instalação de poços de monitoramento para amostragem de solo e água subterrâneos conforme a norma técnica NBR 15515-3:2013 (ABNT, 2013).

Análises de VOC não apresentaram resultados significativos (ConAm, 2014). Por isso, os poços de monitoramento foram instalados em locais segundo informações sobre o uso e ocupação do terreno no passado indicados por plantas industriais e fotos multitemporais, seguindo a recomendação da CETESB e da norma técnica NBR 15515-3:2013 (ABNT, 2013).

A investigação ambiental (ConAm, 2014) estimou a presença de duas plumas NAPL, que consistem em um produto oleoso escuro, com área total de 250 m² e delimitada dentro do local de estudo, não atingindo áreas vizinhas. As medidas de intervenção escolhidas foram: a escavação para remoção do solo impregnado por óleo e o bombeamento do óleo sobrenadante do aquífero.

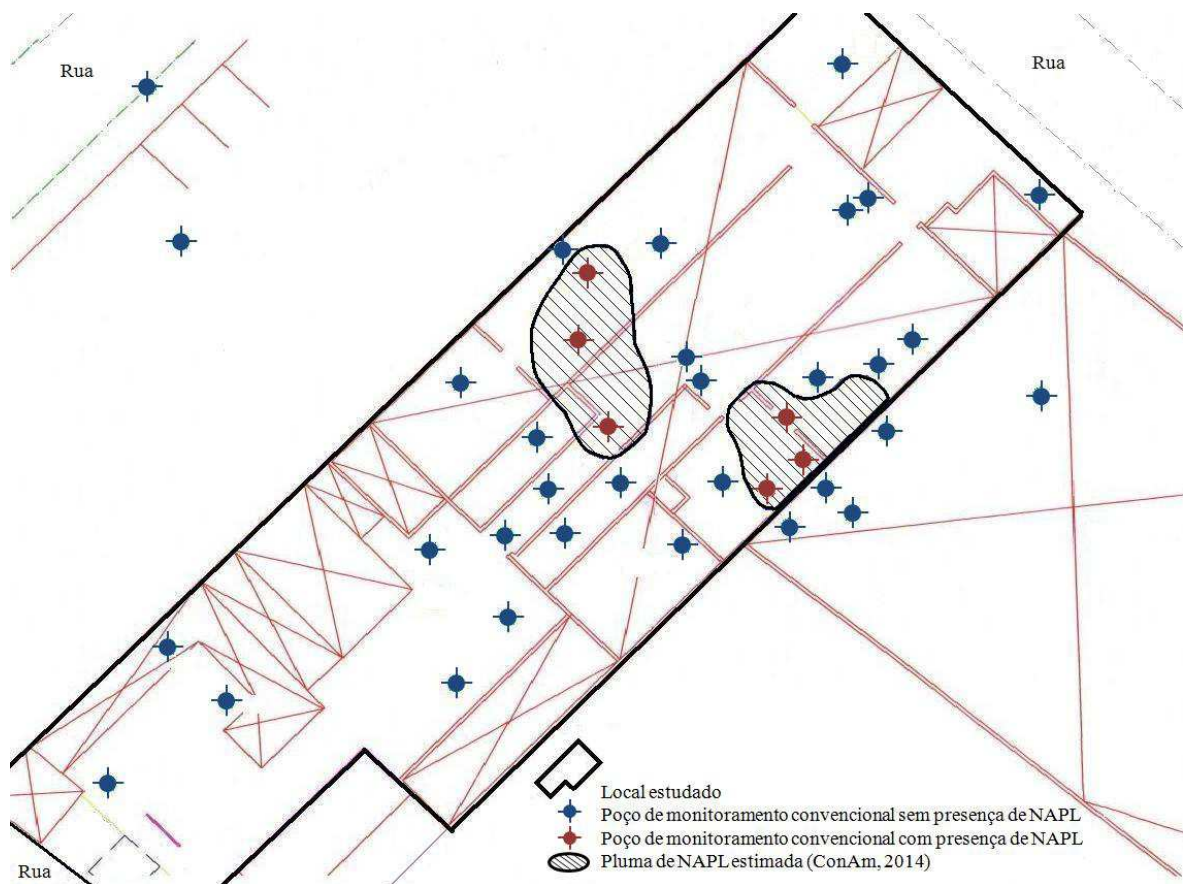


FIGURA 6 – Localização pluma de NAPL estimada por técnicas convencionais na área contaminada investigada (ConAm, 2014).

3.5 Remediação da água subterrânea e remoção, transporte e destinação de solo

3.5.1 Estaqueamento

Os limites das plumas de fase livre (FIG. 6), aproximavam-se das fronteiras dos terrenos vizinhos com projeções para o interior da área investigada. Assim, para a

realização da escavação, propôs-se a medida de estaqueamento com perfil metálico e pranchamento. No entanto, alguns testes de escavação na porção interna do terreno demonstraram que a porção arenosa saturada apresenta significativa fluidez, colocando em dúvida a real capacidade desta técnica conseguir barrar o desmoronamento natural do solo por tempo suficiente para a remoção da fase livre por bombeamento (ConAm, 2015b).

Neste sentido, adotou-se a medida técnica de escavação por perfuração de grande diâmetro com injeção de concreto, compondo-se assim um maciço de concreto por meio de estacas justapostas (sem estrutura metálica), de modo a atender três objetivos importantes: garantir a segurança estrutural das construções vizinhas e conseqüentemente, da própria atividade de remediação no interior do terreno; remover o solo contaminado dos volumes próximos aos terrenos vizinhos, permitindo observar a extensão do subsolo que continha os indícios de óleo e atuarem como barreiras verticais para contenção hidráulica (ConAm, 2015b).

Segundo ConAm (2015b), foi utilizada estaca hélice (FIG. 7a) para a realização de sondagens até 5,50 metros de profundidade e execução de cinco fileiras de sondagens, paralelas ao muro e uma tangente a outra, em cada maciço. Assim, foram constituídos dois maciços de argamassa impermeáveis (barreiras verticais), um à montante, adjacente ao muro noroeste da área investigada, e outro, à jusante, adjacente ao muro sudeste. As estacas avançaram paralelamente aos muros, a partir dos centros das plumas de fase livre para as bordas, e mesmo extrapolando-as, até que não fossem mais observados indícios de contaminação durante as sondagens. Assim, as barreiras verticais ficaram com as seguintes dimensões: 19,5m x 5m x 5,5m (barreira de montante) e 26m x 5m x 5,5m (barreira de jusante).

A FIG. 7b mostra o solo impregnado por óleo, encontrado em camadas insaturadas e saturadas (entre 2,5m a 4,0m de profundidade), permitindo visualização dos volumes de solo que necessitarão manejo ambiental adequado e também permitindo uma previsão com maior assertividade sobre a área a ser escavada (ConAm, 2015b).

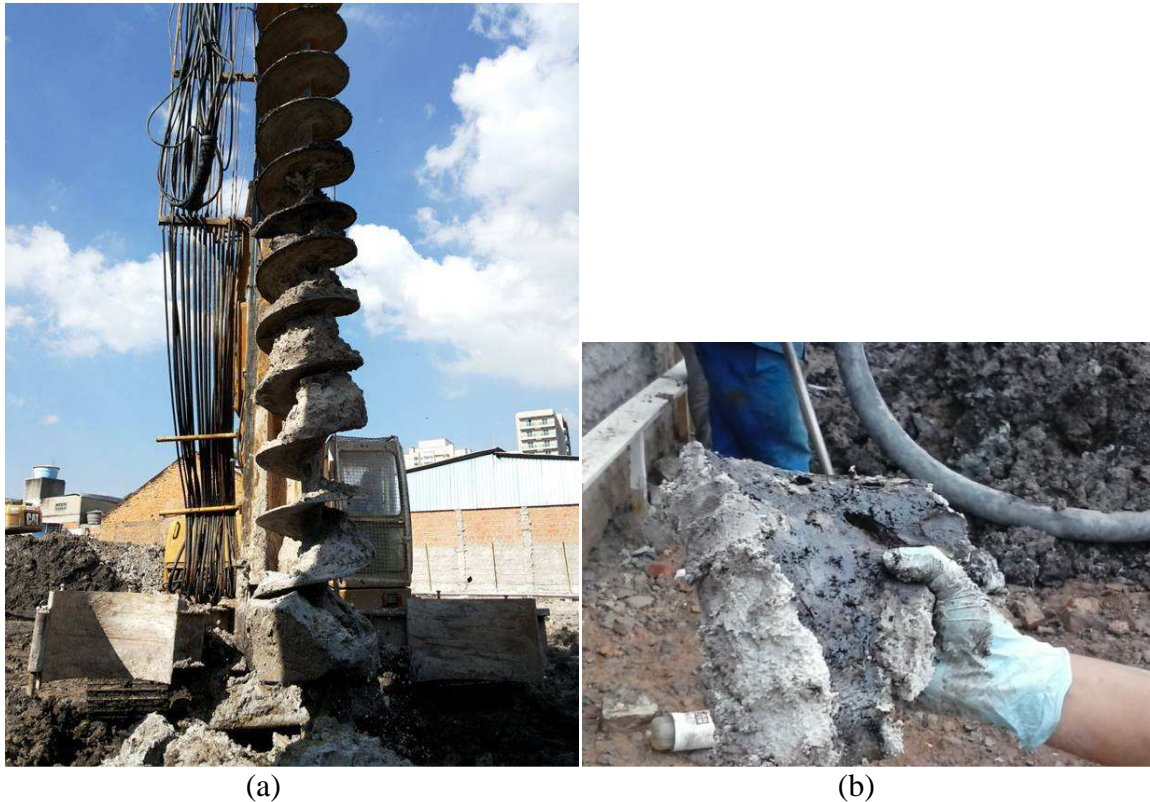


FIGURA 7 – (a) Estaca hélice utilizada no estaqueamento e (b) Detalhe do solo impregnado por óleo (ConAm, 2015b).

Para o manejo de solos removidos nas estacas, houve a devida segregação a partir da existência ou não de indícios visuais, da seguinte forma: as camadas superiores de solo sem indícios eram segregadas em pilhas diretamente sobre o solo, nas áreas de armazenamento temporário; as camadas com impregnações e manchas de óleo, geralmente entre 3,0m e 4,5m, foram removidas das hélices da estaca, com auxílio de escavadeira e remoção manual (remoção mais cuidadosa, com enxadas), acumuladas sobre lona plástica e posteriormente destinadas como resíduos perigosos – Classe I (ConAm, 2015b).

3.5.2 Escavação do solo

ConAm (2015b) realizou a escavação do solo seguindo as seguintes etapas:

- 1) Remoção da camada insaturada de solo notadamente não contaminado (sem indícios visíveis), até o limite de 2,5 metros de profundidade;
- 2) Realização de cavas estreitas e profundas, nos limites das barreiras e no meio do terreno, em ponto localizado entre as plumas;

3) Remoção da camada de solo contaminado, com indícios de óleo impregnado, em zonas insaturadas e saturadas;

4) Manejo adequado de solo.

A etapa 1 da escavação, realizada em meados de julho de 2015, atingiu a camada de solo mais superficial sem indícios de contaminação. Na superfície de cota de 2,50 metros de profundidade alguns indícios de contaminação começaram a surgir, caracterizando uma camada de fase retida entre 2,6 a 3,0 metros. O solo com impregnações visíveis de óleo foi segregado, armazenado temporariamente e destinado, juntamente à camada arenosa que continha a fase livre (ConAm, 2015b).

Segundo ConAm (2015b), na etapa 2, foram realizadas 06 cavas estreitas e profundas (FIG. 8a), até cerca de 5,0 metros de profundidade. Foram distribuídas nos limites e interior da cava, entre as plumas de fase livre, anteriormente delimitadas (item 3.4, FIG. 6). Tal procedimento permitiu caracterizar melhor a contaminação e os estratos litológicos, permitindo a nova projeção sobre os volumes de solo a serem manejados e destinados. Pode-se constatar: a camada do solo que continha a fase livre era composta de areia média a grossa, variando a espessura de 0,5m a 1,5m, entre 3,0m e 4,5m de profundidade; o que permitiu compreender a mobilidade maior da pluma pela camada de areia e o aumento significativo da área afetada pela presença do óleo viscoso; a relevante presença de uma camada de argila plástica cinza compacta iniciando entre 4,5m a 5,0m de profundidade, com espessura variando de 0,5m a 1m; tal camada, notadamente, não possibilitou a migração do óleo a camadas mais profundas com as variações sazonais do nível do lençol freático.

Durante a escavação da área foram identificadas outras estruturas enterradas originárias da antiga fábrica de vidro. As principais estruturas identificadas foram uma caixa de armazenamento de óleo (5m x 3,0m x 1,0m) e fornos de fundição de vidro que compreenderam um volume de 8m x 10m x 1,5m (ConAm, 2015a).

De acordo com ConAm (2015b), na etapa 3, a escavação evoluiu até profundidades próximas a 5 m, quando atingiu a camada de argila plástica cinza ora citada, atingindo uma área aproximada de 650 m²; tanto para a remoção da fase livre junto com o solo, como para expor o aquífero raso para bombeamento da fase livre e seu tratamento, no local, com Sistema MPE *Multi Phase Extraction* (FIG. 8b).



FIGURA 8 – (a) Cava mostra exposição do aquífero e formação da fase livre e (b) Confinamento da fase livre com boias flutuantes e bombeamento direto com o Sistema MPE móvel na cava principal. (ConAm, 2015b).

Em paralelo à etapa 3, a etapa 4 com o manejo e destinação de solo foi executada, com volumes de solo escavado sem indícios visíveis acumulados nas laterais da cava e após conduzidos às áreas de armazenamento temporário. As camadas e porções com impregnação visível de óleo (contendo a fase livre e fase retida) foram diretamente depositadas nos caminhões e destinadas como resíduos perigosos – Classe I (ConAm, 2015a).

Por fim, em outubro de 2015, concluído o reaterro final, iniciou-se o monitoramento da água subterrânea para reabilitação da área investigada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Radônio no gás do solo

O radônio é aplicável como um marcador natural, porque, quando o radônio contido na composição química da água subterrânea migra para uma área contaminada de um aquífero, uma concentração de atividade inferior do radônio dissolvido nesta água subterrânea é esperada, devido à sua partição entre a água e a fase orgânica (NAPL). Assim, os NAPLs que existem no solo como uma fase livre podem parcialmente acumular o gás radônio livre disponível nos poros do solo, reduzindo a sua concentração no solo subsuperficial nos locais contaminados (Bonotto et al., 2014).

4.1.1. Técnicas de detecção de ^{222}Rn

O radônio no ar pode ser detectado por meio de duas técnicas básicas: detecção ativa e detecção passiva. Na técnica de detecção ativa, por meio de bombeamento, uma amostra de vários litros de ar do local a ser estudado passa por um filtro e é colocada em contato com um sistema de detecção de radioatividade. Conhecendo-se a eficiência da detecção, o volume de ar coletado e a fração de átomos de ^{222}Rn que decaem no intervalo de tempo entre a coleta e a detecção, pode-se estabelecer uma relação entre atividade medida e a concentração de átomos de ^{222}Rn existentes no ambiente. Os principais exemplos de detecção ativa são as células de Lucas e as câmaras de ionização. Na técnica de detecção passiva, os detectores são simplesmente expostos ao ar ambiente, não existindo processo para coleta de ar (Paulo, 1991).

A medida passiva da concentração de ^{222}Rn no ar pode ser feita com o uso de carvão ativado ou de SSNTD (detectores sólidos de traços nucleares).

Segundo Paulo (1991) e Campos (1994), a técnica de adsorção de carvão “*charcoal adsorption technique*” baseia-se na exposição de uma amostra de carvão ativado que possui a propriedade de adsorver os átomos de ^{222}Rn do ambiente. Após o tempo de exposição, a amostra é levada até um detector gama que mede a concentração de atividade gama do ^{214}Pb e do ^{214}Bi , formados pelo decaimento radioativo do ^{222}Rn no interior da amostra de carvão, permitindo inferir a concentração de ^{222}Rn presente no ar do ambiente analisado.

Os detectores de traços têm sido largamente utilizados na determinação da concentração de ^{222}Rn no ar por sua simplicidade no uso, custo relativamente baixo,

pequena geometria e por fornecer dados integrados, de alguns dias até um ano, dependendo da concentração de radônio local, suportando bem as diversas condições ambientais quando inseridos nas câmaras de difusão (Durrani, 2008).

No método de detecção com detectores sólidos de traços nucleares, quando uma partícula pesada incide sobre a superfície do detector, provoca um desarranjo em sua estrutura molecular formando um traço latente, o qual se estende por vários micrometros dependendo da energia da partícula incidente; o traço produzido tem um diâmetro da ordem de 100 a 200 Ångstrons. Para que os traços possam ser observados é necessário aumentá-los, o que se consegue revelando-os com ataque químico ou eletroquímico.

O tratamento químico corrói a superfície do detector, dissolvendo a camada superficial do material detector com certa velocidade de ataque. O traço latente torna-se observável num microscópio óptico.

A análise do detector, por meio de microscopia óptica é realizada por métodos quantitativos, em que a determinação da quantidade de traços por unidade de área do detector fornece a densidade de traços em traços.cm⁻² (Moraes, 1982), parâmetro proporcional à concentração de ²²²Rn.

Neste trabalho, a determinação da concentração de atividade de ²²²Rn no gás do solo foi realizada pela técnica de detecção passiva, utilizando SSNTD tipo CR-39, inseridos em câmaras de difusão NRPB (*National Radiological Protection Board*), por meio da instalação de estações de monitoramento, adaptadas a partir da literatura (Vulkan, 1992 e Papastefanou, 2007). O CR-39 (Columbia Resin 39) foi escolhido por ser o SSNTD com melhor eficiência disponível e por apresentar baixa radiação de fundo e qualidades ópticas ótimas (Paulo, 1991, Alberigi, 2011, Ferreira, 2013 e Cazula, 2015).

A determinação da atividade de ²²²Rn no gás do solo envolve a colocação dos detectores CR-39, a revelação, a leitura dos traços e a conversão dos traços observados em concentração de radônio.

4.1.2 Escolha dos locais para monitoramento de ²²²Rn

As concentrações de radônio foram medidas em oito diferentes campanhas entre junho de 2014 e maio de 2015, em dez estações de monitoramento nomeadas de “A” a “J” e distribuídas em uma malha não uniforme, considerando os resultados da investigação que utilizou técnicas convencionais (item 3.4, FIG.6), cobrindo tanto as áreas contaminadas por NAPL como as áreas livres de contaminação por NAPL, como mostra a TAB. 1 e a FIG. 9.

TABELA 1 – Descrição dos locais da instalação das estações de monitoramento de ^{222}Rn .

Estação de monitoramento de ^{222}Rn	Descrição do local da instalação	É localizada nas plumas de NAPL estimadas por técnicas convencionais (FIG. 9)?
A	Área externa, piso tipo paralelepípedo e mato crescido entre os bloquetes de concreto.	Não
B	Área interna do galpão, piso de concreto e telhado coberto por telhas cerâmicas e forro.	Não
C	Área interna do galpão, piso cerâmico vermelho e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Sim
D	Área interna do galpão, piso cerâmico vermelho e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Sim
E	Área interna do galpão, piso de concreto e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Não
F	Área interna do galpão, piso de concreto e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Não
G	Área interna do galpão, piso com cerâmico branco e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Não
H	Área interna do galpão, piso de concreto e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Sim
I	Área interna do galpão, piso de concreto e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Não
J	Área interna do galpão, piso de concreto e telhado coberto por telhas cerâmicas.	Não

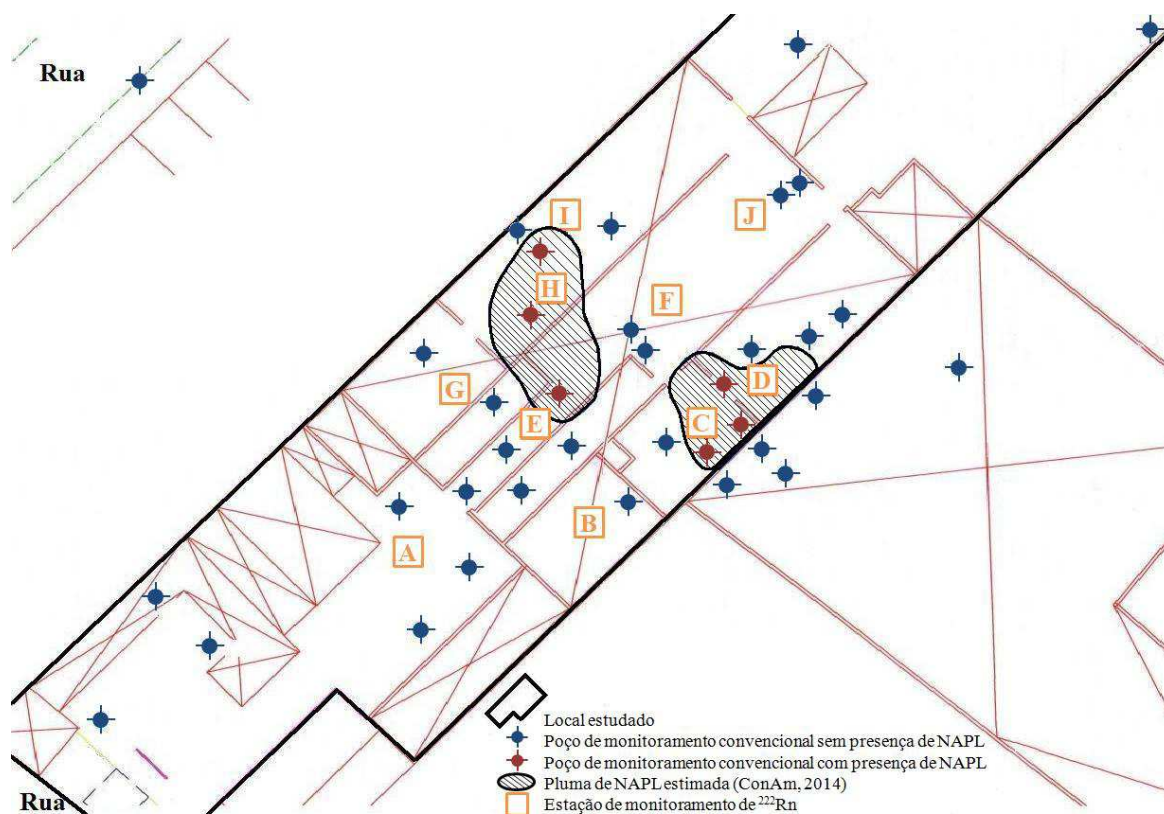


FIGURA 9 – Localização das estações de monitoramento de radônio na área contaminada investigada (adaptado de ConAm, 2014).

4.1.3 Estações de monitoramento de ^{222}Rn

O método utilizado é a detecção passiva com SSNTD. Com auxílio de fita adesiva dupla-face, um detector CR-39 é fixado em uma câmara de difusão (FIG 10a). A função da câmara de difusão é permitir somente a passagem do ^{222}Rn . Dessa forma, o detector registra apenas emissões alfa que foram produzidas pelo radônio e pelos seus filhos gerados no interior da câmara de difusão (Paulo, 1991).

A FIG. 10b mostra o esquema ilustrativo da estação de monitoramento utilizada para medir a concentração de radônio no gás do solo, adaptada da literatura (Papastefanou, 2007 e Vulkan, 1992).

Em cada estação de monitoramento, foram utilizadas duas câmaras de difusão NRPB, com detector CR-39, penduradas no tubo de PVC a 70 cm da superfície e 30 cm do fundo. Para evitar que a umidade, na forma de gotículas de água, pudesse interferir nas interações de partículas alfa na superfície do CR-39, um invólucro permeável* com 65 g de sílica (FIG. 10c) com propriedade dessecante foi pendurado no interior do tubo de PVC (Likes, 1979).

*infusor de chá comercial Hikari 10 x 7 cm

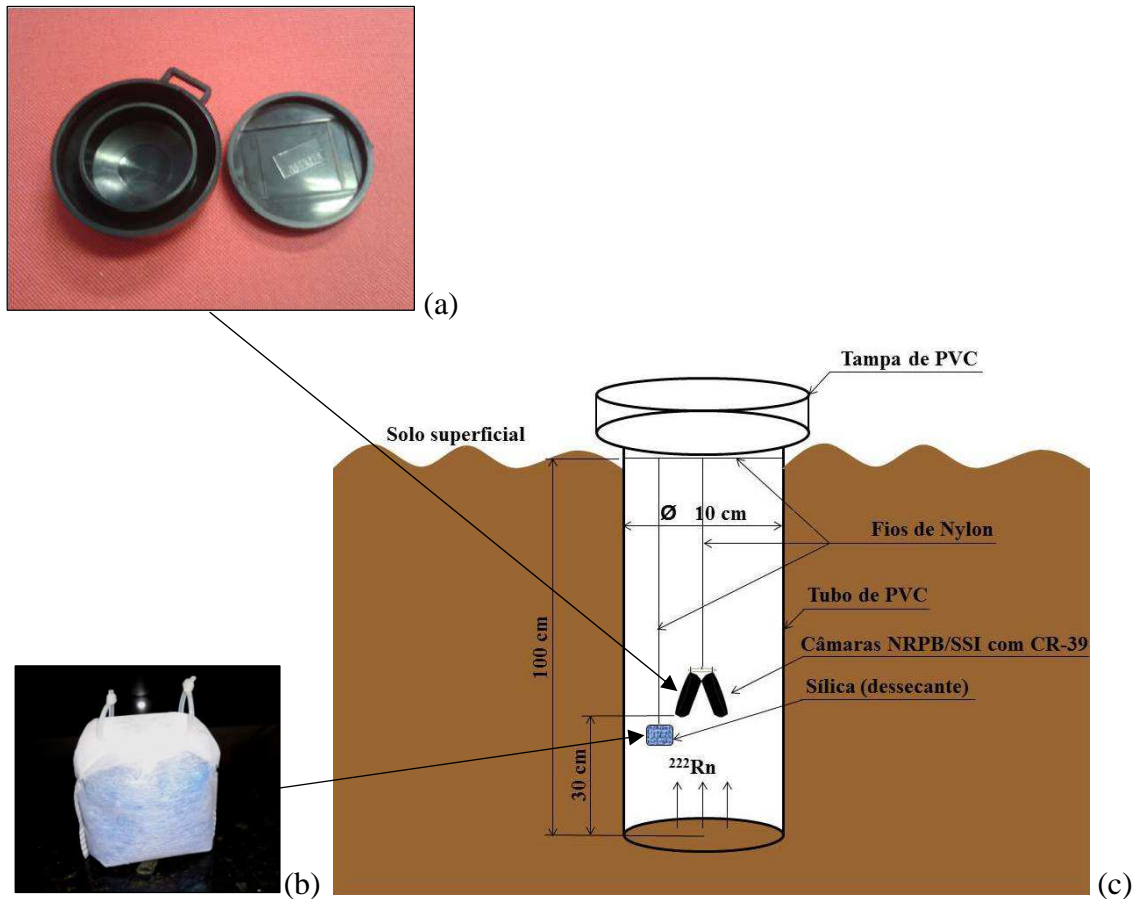


FIGURA 10 – (a) Câmara de difusão NRPB com detector CR-39 centralizado e fixado, (b) Invólucro contendo a sílica utilizada para evitar umidade e (c) Esquema ilustrativo da estação de monitoramento de radônio. (Fotos acervo pessoal, 2014).

4.1.4 Revelação química e leitura dos traços dos detectores CR-39

Após o período de exposição, os detectores foram levados ao Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), onde receberam ataque químico durante 5,5 horas com uma solução de KOH a 30% a 80°C em banho-maria com temperatura e agitação constantes (Orlando, 2002; Alberigi, 2011; Ferreira, 2013, Aquino, 2015 e Cazula, 2015).

Um tubo de ensaio contendo um detector CR-39 em solução de KOH a 30% pode ser visualizado na FIG. 11a, os tubos de ensaio dispostos em estante metálica e inseridos em equipamento de banho-maria Quimis são mostrados na FIG. 11b e o equipamento de banho-maria marca Quimis utilizado para a revelação química dos detectores CR-39 na FIG. 11c.



FIGURA 11 – (a) Tubo de ensaio contendo um detector CR-39 em solução de KOH a 30%, (b) Tubos de ensaio dispostos em estante metálica e inseridos em equipamento de banho-maria Quimis, (c) Banho-maria Quimis utilizado para revelação (Fotos acervo pessoal, 2015).

Uma vez revelados, os detectores foram observados num microscópio óptico Zeiss modelo *Axiomager* para luz transmitida, com objetiva de 10x (FIG. 12a). O equipamento está ligado a uma câmera de vídeo marca Zeiss ICc-1 e a um microcomputador com monitor LCD de 29 polegadas, onde os traços são nitidamente visualizados, conforme FIG. 12b.

A densidade de traços (traços.cm^{-2}) na superfície do detector e o diâmetro dos traços foram determinados por meio do *software* de análise de imagens AXIOVISION da Zeiss (AXIOVISION, 2009).

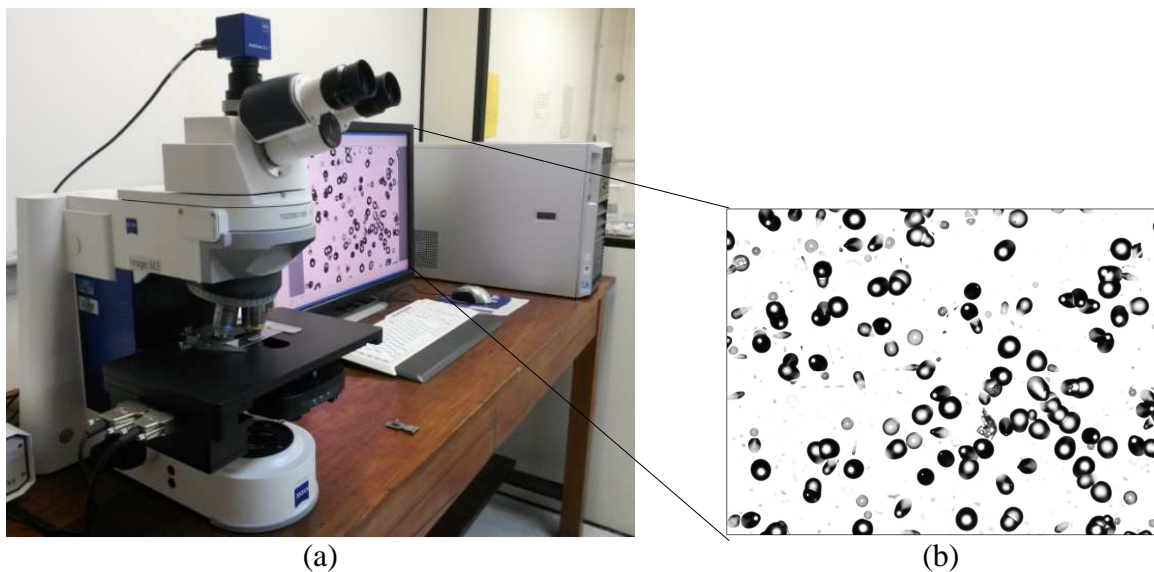


FIGURA 12 – (a) Microscópio óptico Zeiss modelo *AxioImager*, utilizado para visualizar os traços e computador, (b) Imagem dos traços em um detector CR-39, visualizada por meio do *software* AXIOVISION na tela do computador, após revelação química (Fotos acervo pessoal, 2015).

O sistema de microscopia possui mesa automatizada que movimentava o detector, fazendo uma varredura para fotografar parcial ou completamente a superfície do CR-39. Do computador, por meio do *software* AXIOVISION[®] (2009), o operador envia todos os comandos para a mesa e para a câmera que estão interligados ao microscópio. Várias pequenas imagens formam um mosaico que dará origem à imagem principal do detector com a área selecionada a ser lida. Após a geração da imagem principal, o programa permite ajuste de brilho e contraste, parâmetros determinantes na tolerância de nível de cinza. Na imagem fotografada, os traços são exibidos em uma escala de níveis de cinza, o ajuste da tolerância de tons de cinza determina o limite e forma dos contornos dos traços. Contornos mais regulares implicam na marcação de traços com forma circular, ideais para a determinação do diâmetro e posteriormente da energia da partícula que formou o traço (Cazula, 2015). Ajustes são permitidos e necessários, com o objetivo de garantir que todos os traços latentes deixados pelas partículas alfa do ^{222}Rn sejam marcados e portanto, contabilizados. O resultado da leitura do detector é apresentado em uma planilha *Excel*[®], contendo a quantidade de traços e seus respectivos diâmetros.

4.1.5 Cálculo da concentração de atividade de ^{222}Rn

A concentração de atividade de radônio no ar do solo foi determinada utilizando a equação 2 (Mayya, 1998).

$$C_{Rn} = \frac{D}{k \cdot t} \quad (2)$$

Onde

C_{Rn} = Concentração de atividade de radônio no ar (kBq.m⁻³)

D = Densidade líquida de traços (traços.cm⁻²)

k = fator de calibração (traços.cm⁻² / kBq.m⁻³.h)

t = Tempo de exposição (h)

A densidade líquida de traços foi calculada subtraindo a densidade de traços devido à radiação de fundo da densidade traços lida no detector exposto e dividindo o valor encontrado pela área de leitura em cm². A densidade de traços devido à radiação de fundo foi obtida revelando-se um detector não exposto ao gás do solo dos locais estudados, nas mesmas condições utilizadas para os detectores que foram expostos.

Analisando vários detectores e fazendo a contagem dos traços, observou-se que, de uma maneira geral, os traços distribuem-se homoganeamente em toda a superfície do detector (Alberigi et al., 2005a). Considerando a alta densidade de traços encontrada nos detectores CR-39 expostos na área contaminada investigada, optou-se por efetuar a leitura em parte da superfície e extrapolar o resultado para a área total do detector, pois a relação entre a área do detector e a área de leitura é conhecida.

O fator de calibração (k) estabelece uma relação entre a densidade de traços presente no detector e a concentração de ²²²Rn no ar. O fator de calibração adotado foi de (Orlando et al., 2002):

$$k = (2,8 \pm 0,2) \text{ (traços.cm}^{-2} \text{ / kBq.m}^{-3} \cdot \text{h)}$$

A incerteza associada à concentração de radônio foi calculada usando a equação 3 (Knoll, 1999):

$$\sigma_{C_{Rn}} = C_{Rn} \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_D^2}{D^2} + \frac{\sigma_k^2}{k^2} \right)} \quad (3)$$

4.1.6 Comparação Interlaboratorial

A metodologia da medida do ^{222}Rn com CR-39 é largamente utilizada e validada por outros pesquisadores do nosso laboratório desde (Alberigi et al., 2005b; Campos et al., 2006; Alberigi, 2011; Alberigi et al., 2011, Ferreira, 2013, Aquino, 2015 e Cazula, 2015). Para verificar a conduta de todo o procedimento, tais como: a revelação e contagem dos traços e o cálculo da concentração de atividade de radônio obtida com os detectores CR-39, em 2014, participamos de uma comparação interlaboratorial. A metodologia e os resultados estão apresentados no *ANEXO*.

A leitura dos traços de todos os detectores CR-39 utilizados neste trabalho tanto nas medidas de campo como na comparação interlaboratorial foram realizadas pelo mesmo operador e utilizando o método descrito no item 4.1.

4.1.7 Detector ativo de ^{222}Rn tipo *AlphaGUARD*[®]

Para complementar este trabalho, a concentração de radônio foi medida na área contaminada investigada em 12 de maio 2015 utilizando-se o monitor *AlphaGUARD*[®], modelo PQ2000 PRO, fabricado pela SAPHYMO GmbH na Alemanha (Saphymo, 2009). O equipamento pertence ao laboratório LAPOC-CNEN Poços de Caldas/MG, que generosamente enviou dois especialistas para realizar as medidas no local estudado.

O *AlphaGUARD*[®] consiste num detector ativo a gás tipo câmara de ionização, onde um volume de ar é ionizado pelas partículas alfa emitidas durante a desintegração do radônio e do torônio. Para a determinação de radônio em gases do solo, o *AlphaGUARD*[®] é usado em modo de fluxo contínuo em intervalos de 1,0 minuto, onde uma sonda metálica é inserida no solo a uma profundidade de 70 cm. Assim, os gases do solo são sugados por uma bomba e forçados a fluírem continuamente através de um tubo capilar para dentro do detector em circuito aberto. Desta forma, a bomba permanece ligada por 10,0 minutos onde são registradas as concentrações de atividade de radônio total (^{222}Rn e ^{220}Rn) em Bq.m^{-3} . Após o desligamento da bomba, a contagem segue por mais 3,0 minutos onde se presume que os átomos de ^{220}Rn (meia vida de 55,6 segundos) já tenham sofrido decaimento e conseqüentemente não irão influenciar nos valores de concentração medidos a partir de então. Assim, o equipamento permanece contando por mais sete minutos. Passado o tempo de contagem, o equipamento é desacoplado da sonda e a bomba novamente ligada, a fim de se preencher a câmara de ionização do equipamento com ar ambiente e diluir o radônio contido no equipamento (Saphymo, 2009).

O procedimento foi realizado em todas as dez estações de monitoramento do local estudado. A concentração de radônio no gás do solo com o monitor *AlphaGUARD*[®] foi realizada utilizando-se o arranjo experimental mostrado na FIG. 13 (Saphymo, 2009).



FIGURA 13 – Medida da concentração de radônio no gás do solo do local estudado e seus principais componentes. (a) *Alphabomba*, (b) *AlphaGUARD*[®], (c) Sonda, (d) Mangueira e (e) Filtro (Foto, acervo pessoal, 2015).

Por utilizar tecnologia de detecção ativa, o equipamento *AlphaGUARD*[®] têm como principal vantagem o tempo de resposta, mostrando os resultados das medidas de concentração de atividade de radônio quase que instantaneamente.

4.2 Radioatividade natural em amostras de solo

Buscando entender melhor as flutuações na concentração de atividade de radônio nas diferentes estações de monitoramento, optou-se por medir a concentração de atividade dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K , especialmente o ^{226}Ra , pai do ^{222}Rn na série radioativa do ^{238}U (item 1.3, FIG.2) em amostras de solo coletadas das estações de monitoramento.

O ^{226}Ra presente no gás do solo decai para ^{222}Rn que irá sofrer interação na presença de contaminação NAPL. Portanto, em teoria, as concentrações de atividade de ^{226}Ra para as amostras de solo das dez estações de monitoramento devem ser da mesma ordem de grandeza e a concentrações de atividade de ^{222}Rn devem variar conforme a

interação com a contaminação NAPL presente ou não na região das estações de monitoramento.

4.2.1 Espectrometria gama

Detectores semicondutores de alta resolução usados na espectrometria gama são, atualmente, os equipamentos mais utilizados na identificação e quantificação dos radionuclídeos emissores gama (Knoll, 1999). A espectrometria gama é uma técnica largamente utilizada em laboratórios que realizam medidas de radioatividade por ser um método sensível, não destrutivo, permitir a utilização de diversas configurações geométricas, por analisar simultaneamente em uma mesma amostra vários radionuclídeos sem a necessidade de separação radioquímica e sem geração de efluentes (Máduar, 2010 e Barros, 2013).

O detector semicondutor de germânio hiperpuro (HPGe) é colocado numa blindagem de chumbo para que a radiação de fundo do ambiente não interfira na medida.

Ao atingir o volume sensível do detector, os fótons gama geram pulsos elétricos, que são amplificados, analisados e registrados por dispositivos eletrônicos associados. A altura do pulso é dependente da energia do fóton gama incidente e, desta forma, é gerado um espectro de altura de pulsos.

Neste espectro, um pico de absorção total é formado pela acumulação dos pulsos gerados por fótons gama que perdem toda a sua energia para o meio detector.

Uma vez que a localização deste pico é característica da energia gama incidente, este espectro é chamado espectro gama, e permite identificar o respectivo radionuclídeo emissor gama. A área sob o pico de absorção total é proporcional à atividade do respectivo radionuclídeo na amostra, desde que corrigida pela eficiência absoluta do sistema de contagem (Knoll, 1999).

Um espectrômetro gama típico é constituído de um detector para a detecção da radiação gama, acoplado a um sistema eletrônico formado por: fonte de alta tensão, pré-amplificador, amplificador linear, analisador multicanal com conversor analógico (ADC) e sistema para registro de saída dos dados (Knoll, 1999). Um sistema convencional de detecção e aquisição de dados é mostrado na FIG. 14.

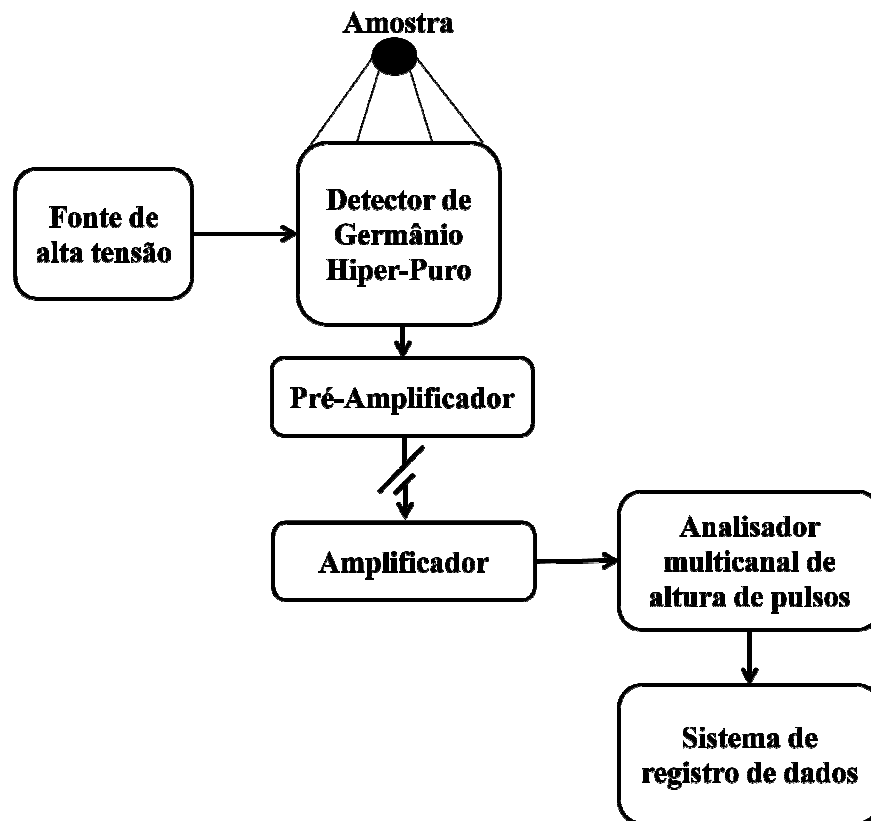


FIGURA 14 – Sistema convencional de detecção e aquisição de dados por espectrometria gama de alta resolução

4.2.2 Coleta e preparo das amostras de solo

Em 06 de dezembro de 2014, amostras de solo com massas entre 173 e 612 gramas (dependendo da disponibilidade) foram coletadas em cada uma das estações de monitoramento de radônio, distribuídas na área contaminada conforme item 4.1.2, FIG. 9. A coleta foi realizada a um metro de profundidade da superfície com o auxílio de um amostrador de PVC do tipo “sugador” mostrado na FIG. 15a, totalizando 10 amostras distintas nomeadas em ordem alfabética de “A” até “J”, conforme a estação de monitoramento de origem. A massa de amostra de cada ponto variou conforme a dificuldade em coletar o solo na estação de monitoramento de radônio. As amostras foram condicionadas em sacos de polietileno (FIG. 15b) e levadas ao laboratório.

No laboratório, as amostras colocadas em placas de Petri (FIG.15c) foram secas em estufa (FIG. 15d) por 48 horas a 50°C e homogeneizadas. A preparação da amostra segue conforme FIG. 15e com peneiramento em malha de 200 Mesh para separar as pedras maiores e manipulação em almofariz de vidro até passar por peneira de 100 Mesh. Posteriormente as amostras foram acondicionadas em frascos padrão de polietileno de alta densidade (PEAD) de 100 ml com batoque e tampa rosqueada (FIG. 15f).



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 15 – (a) Amostrador utilizado na coleta de solo, (b) Amostra de solo da estação de monitoramento “A” condicionada em saco de polietileno para transporte, (c) Amostras identificadas dispostas em placas de Petri para pesagem (d) Secagem das amostras em estufa, (e) Almofariz e peneira utilizados na preparação das amostras, (f) Frascos padrão de polietileno de alta densidade de 100 mL com amostras identificadas, selados e envoltos em filme plástico transparente (Fotos acervo pessoal, 2015).

Por ter uma alta densidade, o polietileno dos frascos retém os gases ^{222}Rn e ^{220}Rn e garante o equilíbrio radioativo das séries do ^{238}U e ^{232}Th . A estanqueidade do frasco foi experimentalmente comprovada por pesquisadores do Laboratório de Radiometria Ambiental por meio de programas de intercomparação e testes de proficiência (LRA, 2013).

A medição da massa das amostras foi realizada em uma balança semi-analítica modelo GEHAKA BK3000. Os frascos PEAD contendo as amostras foram hermeticamente selados com fita isolante e armazenados por aproximadamente quatro semanas, para garantir o equilíbrio radioativo (Evans, 1972) nas séries do ^{238}U e ^{232}Th .

Antes do procedimento de contagem, os frascos contendo as amostras foram envoltos em filme plástico transparente (FIG. 15f), para evitar a contaminação do detector.

4.2.3 Sistema de detecção da concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K

Para a medição de concentração de atividade foram utilizados dois detectores HPGe ORTEC EG&G 15% com blindagem de chumbo e eletrônica associada convencional. A aquisição dos dados foi realizada com um analisador multicanal SpectrumMaster 4k 919 ORTEC EG&G. Nas FIG. 16a e 16b pode ser visualizado um dos detectores e sua eletrônica associada respectivamente. A resolução efetiva do ^{60}Co na energia de 1332 keV é 2,8 keV. O tempo de contagem para cada amostra foi de 86.000 segundos. A geometria utilizada é mostrada na FIG.16c.

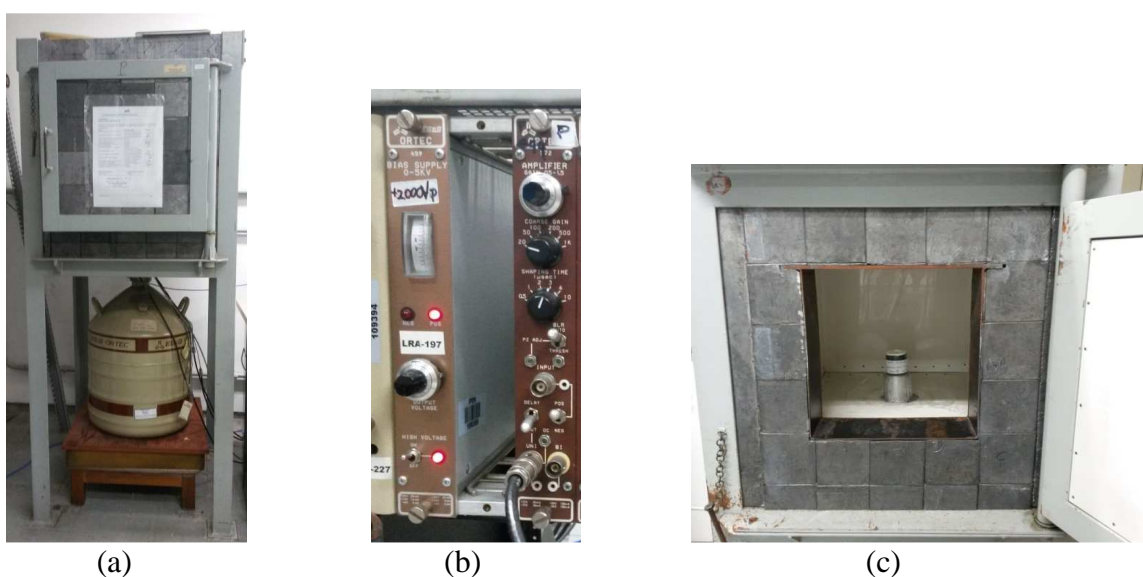


FIGURA 16 – (a) Detector HPGe utilizado para as medidas das amostras, (b) Eletrônica associada ao sistema de medida do detector HPGe, (c) Arranjo experimental (Fotos acervo pessoal, 2015)

4.2.4 Cálculo da concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K

Para garantir o equilíbrio radioativo (Evans, 1972), as amostras de solo foram armazenadas por aproximadamente quatro semanas antes da medição no detector HPGe.

A calibração em eficiência é feita com uma solução aquosa radioativa padrão multielementar e a radiação de fundo foi determinada com água ultrapura. Tanto para a solução aquosa quanto para a água ultrapura foi utilizada a mesma geometria utilizada com as amostras de solo.

A concentração de atividade do ^{226}Ra foi determinada pela média ponderada das concentrações de seus filhos, ^{214}Pb e ^{214}Bi , e a concentração de atividade do ^{232}Th pela média ponderada das concentrações de seus filhos, ^{228}Ac , ^{212}Pb e ^{212}Bi , considerando o equilíbrio secular.

Como a curva de eficiência foi obtida com uma solução padrão aquosa radioativa multielementar de densidade $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$, e todas as amostras de solo analisadas apresentam densidades aparentes na faixa de $1,07 \text{ g.cm}^{-3}$ a $1,32 \text{ g.cm}^{-3}$, os fatores de autoatenuação são necessários e foram calculados conforme o item 4.2.5.

A atividade A_i para uma i -ésima transição gama é obtida pela equação 4 (Knoll, 1999), abaixo:

$$A_i(E_{\gamma_i}) = \frac{C}{E_{\gamma_i} \cdot I_{\gamma_i} \cdot t_u \cdot m} \cdot f(E_{\gamma_i}) \quad (4)$$

Onde:

$A_i(E_{\gamma_i})$ = concentração de atividade (Bq.kg^{-1})

C = área líquida do pico de absorção total

E_{γ_i} = eficiência de detecção para a i -ésima transição gama

I_{γ_i} = probabilidade de emissão da i -ésima transição gama

t_u = intervalo de tempo útil da medida

m = massa da amostra (kg)

$f(E_{\gamma_i})$ = fator de autoatenuação para a i -ésima transição gama (item 4.2.5).

As concentrações de atividade do ^{214}Pb , ^{228}Ac e do ^{212}Pb foram determinadas pela média ponderada das concentrações de atividade de suas respectivas transições gama (TAB.2), conforme a equação 5. As incertezas associadas a estas concentrações de atividade foram calculados conforme a equação 6 (Knoll, 1999).

TABELA 2 – Transições das energias dos raios gama utilizados para a determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K .

Radionuclídeos	Isótopos	Transições (keV) (INTERWINNER6.0, 2004)
^{226}Ra	^{214}Pb	295,21
		351,92
	^{214}Bi	609,32
^{232}Th	^{228}Ac	911,07
		968,90
	^{212}Pb	238,63
		300,09
^{212}Bi	727,33	
^{40}K		1460,83

$$\bar{A}^{214\text{Pb}/228\text{Ac}/212\text{Pb}} = \frac{\left(\frac{A_1}{\sigma_1^2} + \frac{A_2}{\sigma_2^2} \right)}{\left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} \right)} \quad (5)$$

$$\sigma_{\bar{A}^{214\text{Pb}/228\text{Ac}/212\text{Pb}}} = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} \right)}} \quad (6)$$

Onde A_1 e A_2 são as atividades para cada transição gama do radionuclídeo e suas respectivas incertezas σ_1 e σ_2 .

A concentração de atividade do ^{226}Ra foi determinada pela media ponderada das concentrações do ^{214}Pb e do ^{214}Bi e a concentração de atividade do ^{232}Th pela média ponderada das concentrações do ^{228}Ac , do ^{212}Pb e do ^{212}Bi , utilizando-se as transições gama da TAB. 2 e conforme a equação 7 (Knoll, 1999).

As incertezas associados a estas concentrações de atividade são calculados conforme a equação 8 (Knoll, 1999).

$$\bar{A} = \frac{\left(\frac{A_1}{\sigma_1^2} + \frac{A_2}{\sigma_2^2} + \frac{A_3}{\sigma_3^2} + \dots + \frac{A_n}{\sigma_n^2} \right)}{\left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} + \dots + \frac{1}{\sigma_n^2} \right)} \quad (7)$$

$$\sigma_{\bar{A}} = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} + \dots + \frac{1}{\sigma_n^2} \right)}} \quad (8)$$

Onde A_1, A_2, \dots, A_n são as atividades calculadas para cada radionuclídeo da subsérie (para n radionuclídeos) e suas respectivas incertezas $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$.

A atividade do ^{40}K foi determinada pela sua única transição gama de 1460,8 keV conforme a equação 4.

4.2.5 Fator de autoatenuação gama

Quando a radiação eletromagnética atravessa a matéria sofre atenuação. A intensidade do feixe de fótons transmitidos através de um material pode ser calculada pela equação 9 (Evans, 1972).

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (9)$$

Onde I é a intensidade do feixe de fótons transmitidos em uma energia específica, I_0 é a intensidade do feixe de fótons não atenuados na energia específica, μ é o coeficiente de atenuação linear total da amostra e x é a distância percorrida pelo fóton sem sofrer interação por efeito fotoelétrico, efeito Compton e/ou por produção de pares.

Ao ser emitida pelos radionuclídeos da amostra, a radiação gama sofre atenuação pelo material da própria amostra e a esse processo denomina-se autoatenuação.

O estudo da autoatenuação é fundamental em análises por espectrometria gama que contenham grande variedade de amostras, de densidades e composição mineralógica diferente. A densidade da amostra utilizada na obtenção da curva de eficiência deve ser a mais próxima possível a das amostras analisadas (Barros & Pecequilo, 2013).

Como todas as amostras de solo analisadas apresentam densidades na faixa de $1,07 \text{ g.cm}^{-3}$ a $1,32 \text{ g.cm}^{-3}$ e a curva de eficiência foi obtida com uma solução padrão aquosa radioativa multielemental de densidade $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$, os fatores de autoatenuação são necessários.

Estes fatores foram obtidos experimentalmente pelo método de Cutshall et al. (1983), medindo-se num detector HPGe a transmissão para fontes radioativas pontuais, tanto para as amostras de solo como para uma amostra de água ultrapura. Neste trabalho, foram utilizadas 4 fontes radioativas pontuais, de ^{152}Eu , ^{137}Cs , ^{133}Ba e ^{60}Co , com transições gama numa faixa de 80 keV a 1408 keV (TAB. 3). Esta faixa foi selecionada por conter as energias das transições gama dos radionuclídeos de interesse, exceto a energia de 1460,83 keV do ^{40}K (TAB. 2); contudo, como este valor é próximo da energia de 1408,03 keV do ^{152}Eu (TAB. 3), podemos considerar o fator de atenuação dado pela curva ajustada.

Tanto as amostras de solo como a amostra de água ultrapura foram medidas na mesma geometria com as fontes pontuais em um detector 20% HPGe ORTEC EG&G com um sistema ACE-2K, durante um tempo de 2000 segundos cada.

O fator de autoatenuação foi calculado conforme a equação 10 (Cutshall et al., 1983).

$$f_i = \frac{\ln\left(\frac{A_i}{P_i}\right)}{\left(\frac{A_i}{P_i} - 1\right)} \quad (10)$$

Onde:

f_i = fator de autoatenuação

A_i = intensidade do feixe transmitido através da amostra de solo

P_i = intensidade do feixe transmitido através da amostra de água ultrapura

Os fatores de autoatenuação foram determinados num detector HPGe ORTEC EG&G 20% (FIG. 17a), com eletrônica convencional e analisador multicanal ACE-2K (FIG. 17b), com tempo de contagem de 2000 segundos para todas as 10 amostras. A

geometria e as fontes utilizadas podem ser visualizadas na FIG. 17c. Na montagem experimental foi utilizado um suporte de lucite e um colimador, para o posicionamento correto das fontes pontuais utilizadas (FIG. 17d).

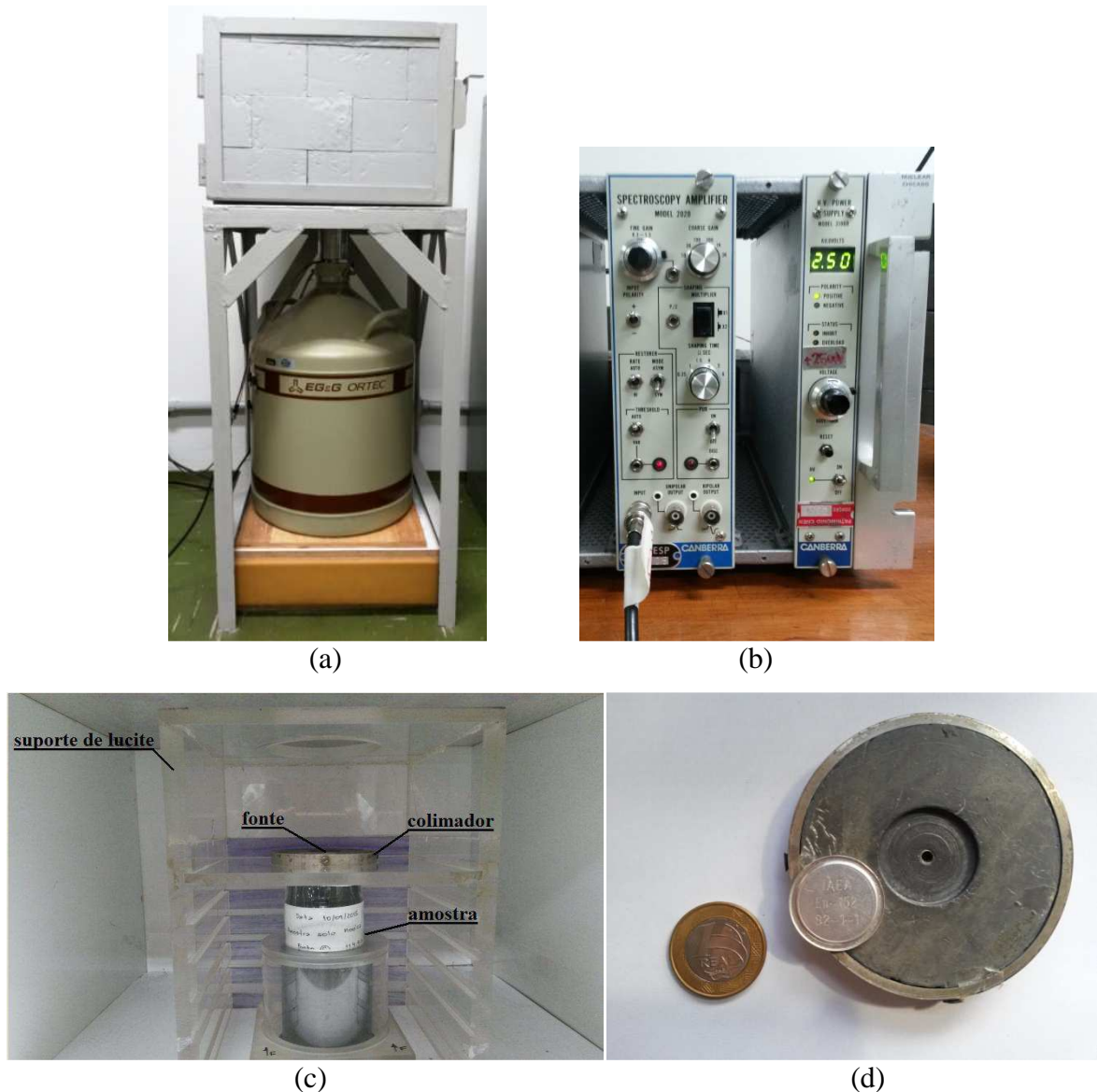


FIGURA 17 – (a) Detector HPGe utilizado na obtenção dos fatores de autoatenuação, (b) Eletrônica associada do sistema de medida, (c) Arranjo experimental para obtenção dos fatores de autoatenuação dentro da blindagem, (d) Colimador com fonte radioativa pontual padrão de ^{152}Eu utilizada (Fotos acervo pessoal, 2015).

Duas considerações são importantes para que o método de Cutshall et al.(1983) seja aplicado corretamente, a primeira é de que a fonte, a amostra e o detector estejam centrados coaxialmente, e a segunda é que os fótons vindos da amostra incidam perpendicularmente (ou ao menos aproximadamente) no detector (Ferreira, 2013). Para tal, foram utilizados um suporte de lucite e um colimador de chumbo desenvolvidos no

Laboratório de Radiometria Ambiental (Venturini & Nisti, 1997 e Barros & Pecequilo, 2013). Dentro da blindagem foram estabelecidos pontos de referência para que no momento das medições o suporte de lucite fosse encaixado no detector sempre na mesma posição.

Para cada amostra foram ajustadas curvas do fator de autoatenuação em função da energia (keV), obtidas a partir dos fatores de autoatenuação encontrados para as energias da TAB. 3.

TABELA 3 – Transições das energias dos raios gama selecionados para a determinação dos fatores de autoatenuação.

IAEA Fontes gama padrão (IAEA,1982)	Energia (keV) (IAEA-TECDOC-619, 2016)	Probabilidade de emissão (%) (IAEA-TECDOC-619, 2016)
¹⁵² Eu	121,782	28,37
	244,699	7,53
	344,281)	26,57
	778,903	12,97
	867,390	4,21
	964,055	14,63
	1085,842	10,13
	1112,087	13,54
¹³³ Ba	1408,022	20,85
	80,998	34,11
	276,398	7,15
	302,853	18,30
	356,017	61,94
⁶⁰ Co	383,851(3)	89,05
	1173,238	99,86
¹³⁷ Cs	1332,502	99,98
	661,660	85,10

As equações das curvas ajustadas foram utilizadas na determinação dos fatores de autoatenuação correspondentes às energias das transições gama dos radionuclídeos presentes na TAB. 2, cujas concentrações de atividade precisam ser determinadas.

Os espectros foram analisados com o *software InterWinner 6.0* (INTERWINNER6.0, 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Atividades realizadas na área contaminada investigada

As datas de realização das medidas da concentração de atividade de ^{222}Rn por meio diferentes metodologias, bem como a data da coletas de solo na área contaminada investigada são apresentadas na TAB. 4. Nesta tabela, também são mostradas as datas em que foram realizadas as etapas de investigação e remediação ambiental pela empresa ConAm.

TABELA 4 – Cronograma das atividades realizadas na área contaminada investigada

Data	Descrição	Referência
2012 – 2013	Avaliação Ambiental Preliminar, Investigação Confirmatória, Investigação Detalhada, Análise de Riscos e Plano de Intervenção	ConAm, 2014
2014	Avaliação Ambiental Preliminar Complementar, Investigação Confirmatória Complementar e Detalhada Complementar, Avaliação de Riscos e Plano de Intervenção	ConAm, 2014
maio de 2014	Plumas de NAPL estimadas por meio de técnicas convencionais de investigação ambiental	ConAm, 2014
jun. 2014 – abr. 2015	Medidas da concentração de atividade de ^{222}Rn no gás do solo com SSNTD tipo CR-39	Este trabalho
06 dez. 2014*	Coleta de solo das estações de monitoramento para realizar análises por espectrometria gama	Este trabalho
08 a 18 maio 2015	Demolição do galpão e preparação para remediação	ConAm, 2015a
abril a dez. 2015	Remediação da água subterrânea e remoção, transporte e destinação do solo	ConAm, 2015b

*Coleta realizada antes da instalação dos detectores CR-39 da campanha 5.

5.2 Concentrações de ^{222}Rn determinadas com detectores CR-39 nas diferentes estações do ano

Foram realizadas 8 campanhas de medição de radônio com detectores CR-39 na área contaminada investigada. As concentrações de radônio para as campanhas de 1 a 8 são apresentadas na TAB. 5 juntamente com o período de exposição dos detectores em cada campanha.

TABELA 5 – Concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com detectores CR-39 e respectivas incertezas.

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4	Campanha 5	Campanha 6	Campanha 7	Campanha 8		
Período de exposição dos detectores CR-39	04/jun/14- 07/jul/14 33 dias outono/inverno	07/jul/14- 15/ago/14 35 dias inverno	11/ago/14- 15/set/14 35 dias inverno	24/set/14- 15/out/14 21 dias primavera	06/dez/14- 04/jan/15 29 dias primavera/verão	26/jan/15- 18/fev/15 23 dias verão	06/mar/15- 26/mar/15 20 dias verão/outono	30/mar/15- 13/abr/15 14 dias outono		
Concentração de atividade de ^{222}Rn ($\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$)										
Estação de monitoramento	Média aritmética da duplicata e desvio-padrão	Média aritmética da duplicata e desvio-padrão	Média ponderada da duplicata e incerteza	Média ponderada da duplicata e incerteza	Média ponderada da duplicata e incerteza	Média ponderada da duplicata e incerteza	Média aritmética da duplicata e desvio-padrão	Média ponderada da duplicata e incerteza	Média aritmética das campanhas de 3 a 8 e desvio-padrão	
A	9,20 ± 1,02	47,2 ± 3,8	21,8 ± 1,6	28,3 ± 2,3	26,0 ± 2,0	21,2 ± 1,8	16,6 ± 0,6	19,6 ± 2,1	22 ± 4	
B	4,0 ± 2,4	35 ± 59	34,8 ± 2,3	32,7 ± 2,5	28,7 ± 2,1	31,9 ± 2,4	32,6 ± 2,8	41 ± 3	34 ± 4	
C	10 ± 6	19 ± 17	23,3 ± 1,7	20,6 ± 1,8	43,6 ± 2,9	43 ± 3	49 ± 7	45 ± 4	38 ± 12	
D	22 ± 23	22 ± 7	41,0 ± 2,7	35,2 ± 2,7	33,7 ± 2,4	38,4 ± 2,8	44 ± 9	43 ± 4	39 ± 4	
E	16 ± 8	24 ± 23	26,5 ± 1,9	32,2 ± 2,5	23,0 ± 1,8	23,0 ± 1,9	17,6 ± 0,3	36 ± 3	26 ± 7	
F	23 ± 14	37 ± 6	23,3 ± 1,7	30,0 ± 2,4	19,5 ± 1,6	22,2 ± 1,9	17,7 ± 1,6	34 ± 3	24 ± 6	
G	1,3 ± 0,8	2 ± 4	2,11 ± 0,14	1,57 ± 0,12	1,19 ± 0,09	1,4 ± 0,4	1,18 ± 0,03	0,88 ± 0,10	1,4 ± 0,4	
H	7,8 ± 1,4	22 ± 20	21,7 ± 1,6	26,0 ± 2,2	10,2 ± 1,1	8,2 ± 1,0	3,9 ± 0,5	9,5 ± 1,4	13 ± 9	
I	24,0 ± 1,1	5 ± 2	21,9 ± 1,6	26,2 ± 2,2	30,0 ± 2,2	28,2 ± 2,2	19,3 ± 1,8	33,9 ± 2,9	27 ± 5	
J	23,8 ± 0,8	17 ± 26	21,8 ± 1,6	33,1 ± 2,6	21,9 ± 1,7	23,5 ± 2,0	21 ± 5	32,9 ± 2,9	26 ± 6	

Os resultados representam a média ponderada entre os dois detectores colocados em duplicata em cada uma das estações de monitoramento e a respectiva incerteza é expressa pela propagação de erro da média ponderada ou representam a média aritmética entre os dois detectores colocados em duplicata e o desvio-padrão. O critério utilizado foi adotar a média ponderada quando a incerteza fosse maior que dois desvios-padrão entre as medidas da duplicata. Do contrário, adotou-se a média aritmética e desvio-padrão.

Os resultados da campanha 1, período de exposição de 33 dias entre 04/jun/2014-07/jul/2014 (outono/inverno) e da campanha 2, período de exposição de 35 dias entre 09/jul/2014-11/ago/2014 (inverno) apresentaram desvios-padrão elevados, em alguns casos maiores que a média da medida. Estes resultados podem ser explicados, considerando tratar-se das duas primeiras medidas realizadas em campo, período em que muitos detectores CR-39 soltaram-se dentro das câmaras de difusão ou mesmo caíram no fundo da estação de monitoramento. Outro fato indesejável foi encontrar algumas tampas das estações de monitoramento deslocadas indicando a abertura, que pode ter causado a queda das câmaras de difusão no fundo, deixando-as em contato diretamente com o solo e causando perturbação no sistema durante o período de exposição dos detectores para as campanhas 1 e 2.

Identificados os problemas, foram tomadas medidas corretivas como a utilização de fita adesiva dupla-face com maior poder de fixação para prender os detectores às câmaras de difusão. Outra medida adotada foi vedar a tampa das estações de monitoramento após a troca dos detectores com fita adesiva resistente, além de escrever “NÃO ABRIR” na tampa e orientar novamente as pessoas que acessavam o local.

A partir da campanha 3 não foram observados problemas de soltura dos detectores dentro da câmara de difusão, nem queda das câmaras no fundo das estações de monitoramento ou deslocamento das tampas. As campanhas de 3 a 8 apresentaram erros menores.

As estações de monitoramento foram instaladas dentro de um galpão coberto com telhado, piso de concreto e revestimento cerâmico em alguns pontos, exceto a estação de monitoramento “A”, instalada na área externa ao galpão, sem cobertura e piso de paralelepípedo (ver item 4.1.2, TAB. 1 e FIG. 9).

Os resultados da concentração de radônio no gás do solo são representados graficamente na FIG. 18 para melhor visualização.

A FIG. 18 mostra que a menor concentração de radônio foi obtida na estação de monitoramento “G”, para todos os períodos de exposição dos detectores. A estação de monitoramento “H” apresentou o segundo menor valor de concentração de atividade de ^{222}Rn entre as campanhas 5 e 8.

Podemos observar ainda, que a estação de monitoramento “B” apresentou resultados de concentração de atividade de ^{222}Rn em torno de 35 kBq.m^{-3} entre as campanhas 3 e 8 e que a estação de monitoramento “D” apresentou alta concentração de atividade de ^{222}Rn , quando comparada ao conjunto, entre as campanhas 3 e 8, ou seja, para a maior parte do período estudado.

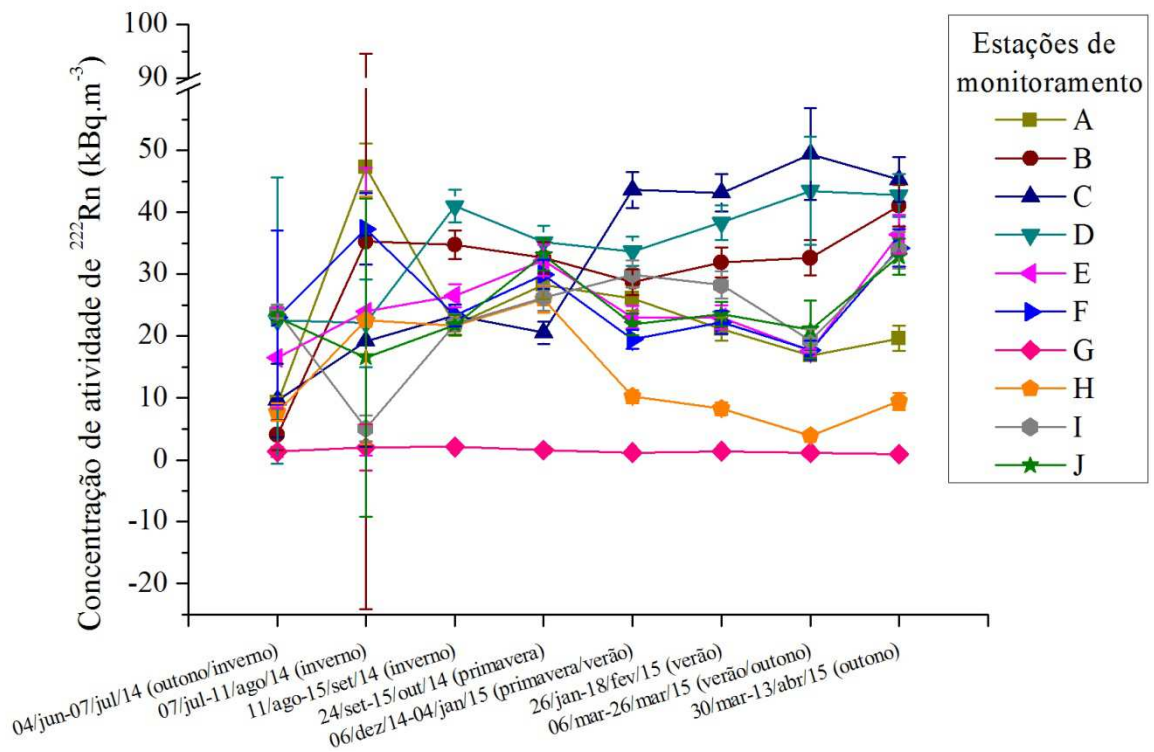


FIGURA 18 – Concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com CR-39 no local estudado.

A menor concentração de radônio ($0,88 \pm 0,10 \text{ kBq.m}^{-3}$) foi obtida na estação de monitoramento “G” na campanha 8 e a maior concentração de atividade de radônio ($49 \pm 7 \text{ kBq.m}^{-3}$) foi obtida para a estação de monitoramento “C” na campanha 7 (TAB. 5 e FIG. 18).

Para as demais estações de monitoramento, os resultados de concentração de radônio obtidos oscilaram ao longo dos diferentes períodos de exposição dos detectores.

É comum haver variação em medidas de investigação ambiental ao longo do ciclo hidrológico, no qual ocorrem períodos de chuva e estiagem com variação de pressão atmosférica, umidade e temperatura, refletindo no comportamento dos gases do solo.

As FIG. 19, 20, 21 e 22 foram obtidas por meio do *software* Surfer®10 (2015) e mostram o comportamento da concentração de atividade de radônio na área contaminada investigada em cada uma das estações do ano distintamente.

Analisando os quatro mapas, podemos destacar a estação de monitoramento “C” que apresenta menores concentrações de atividade de radônio nas estações inverno (FIG. 19) e primavera (FIG. 20) e maiores concentrações de atividade de radônio nas estações verão (FIG. 21) e outono (FIG. 22).

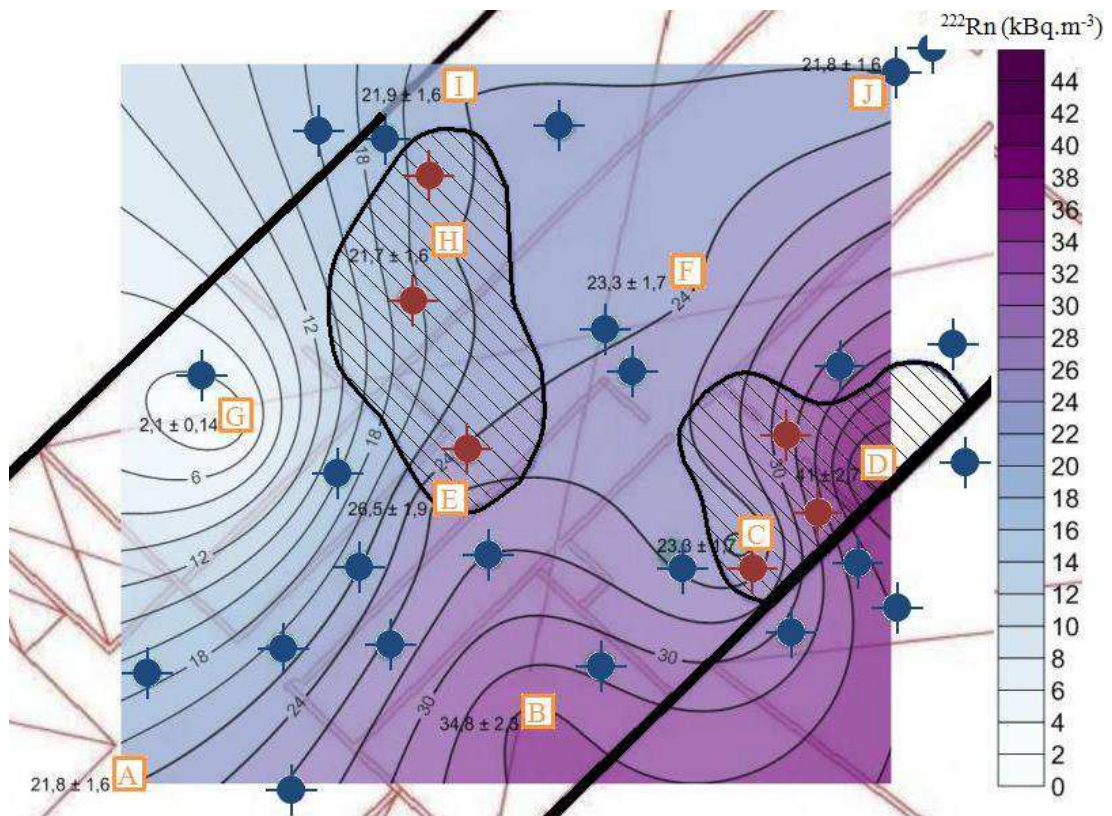


FIGURA 19 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com CR-39 no inverno (campanha 3).

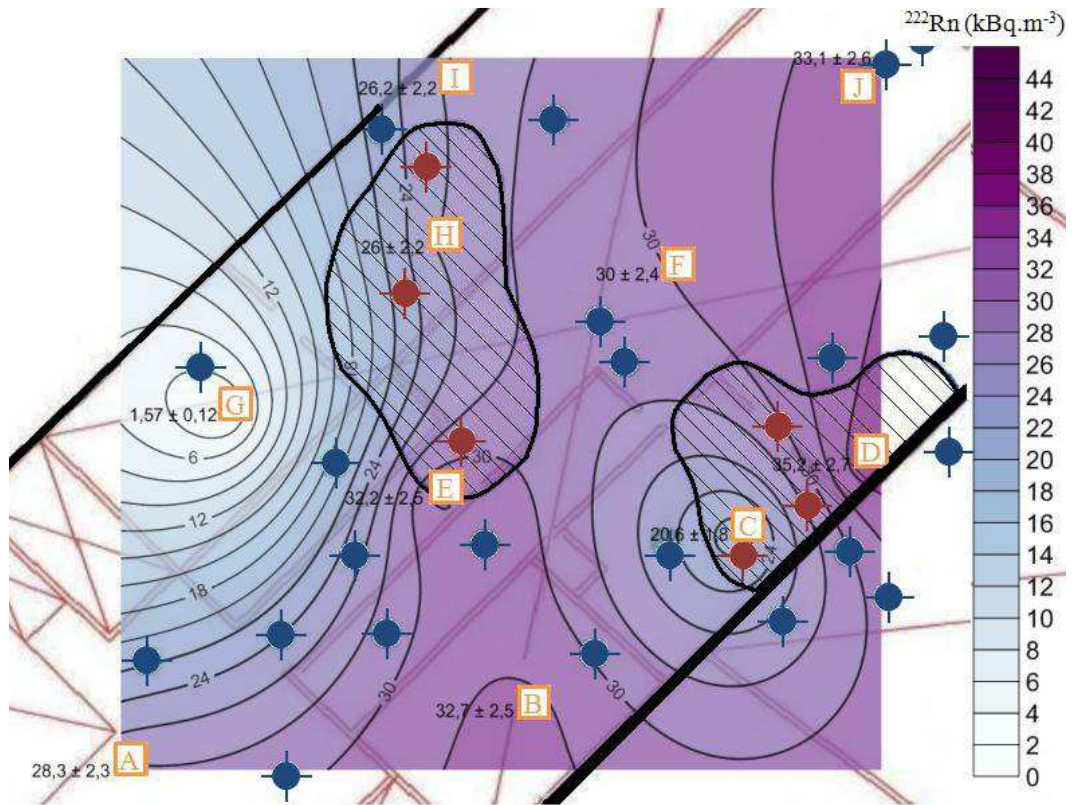


FIGURA 20 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com CR-39 na primavera (campanha 4).

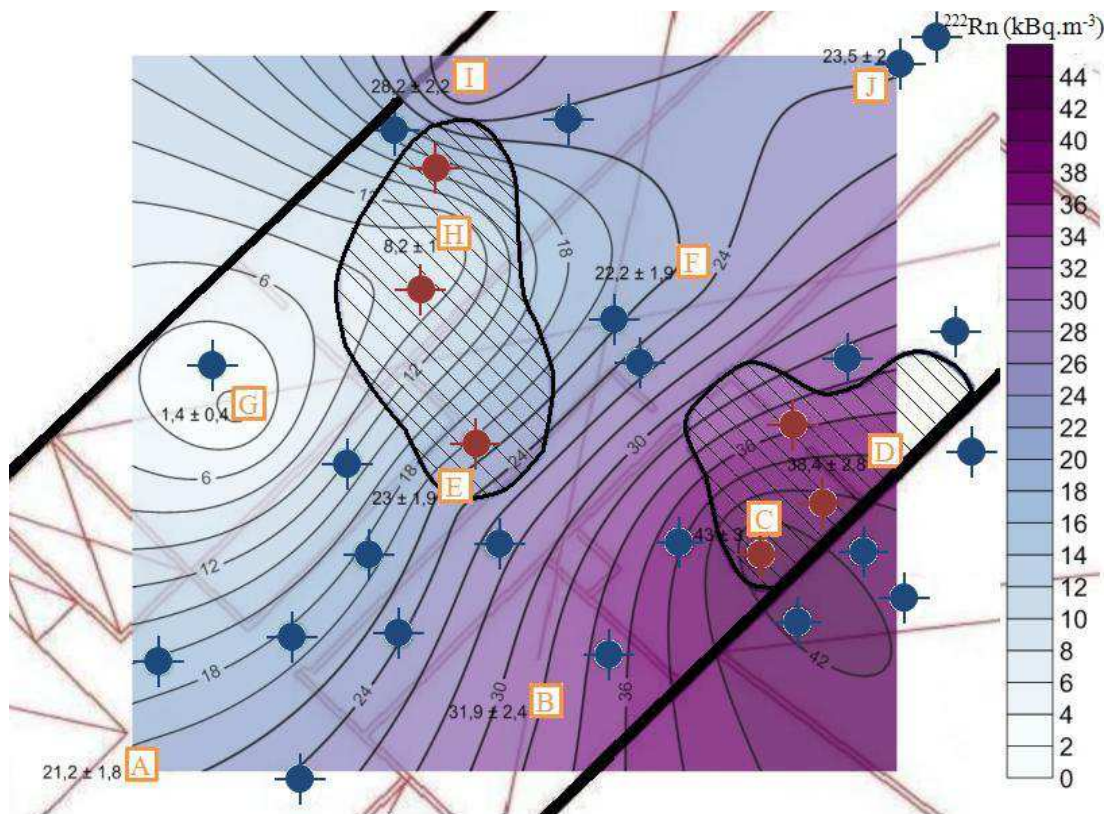


FIGURA 21 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com CR-39 no verão (campanha 6).

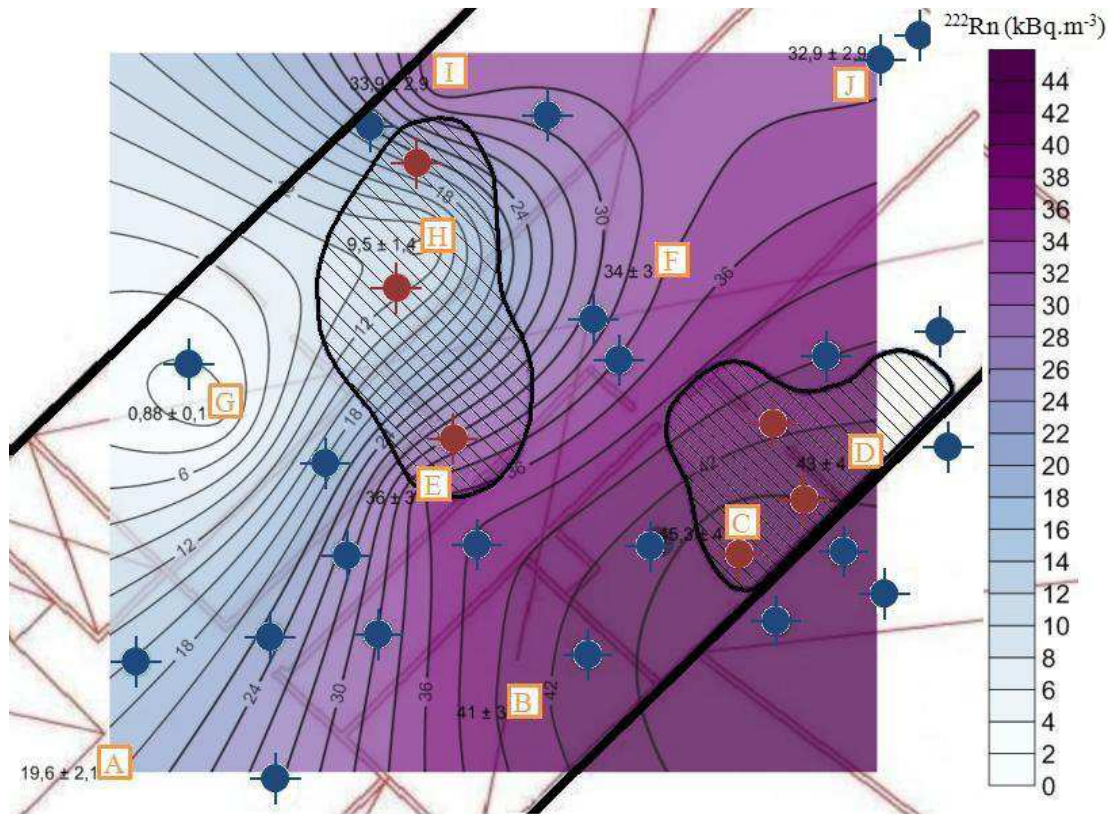


FIGURA 22 – Mapa de isoconcentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com CR-39 no outono (campanha 8).

5.2.1 Comparação interlaboratorial

Dois detectores CR-39 inseridos em câmara de difusão identificados como ID “10” e ID “11”, laboratório “D” no ANEXO, foram expostos a uma fonte de radônio com concentração de atividade conhecida durante exercício de comparação interlaboratorial realizado em 08 de outubro de 2014. Os resultados das concentrações calculadas foram $(48 \pm 4) \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ e $(47 \pm 4) \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ de ^{222}Rn e apresentaram boa correlação com a concentração $(48 \pm 7) \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ de ^{222}Rn da fonte calibrada de ^{226}Ra .

5.3 Concentração de atividade de ^{222}Rn monitorada com detectores CR-39 em relação ao índice pluviométrico

Para melhor entender a variação da concentração de atividade de radônio medidas nas estações de monitoramento instaladas na área contaminada investigada ao longo das diferentes estações do ano, dados sobre o volume de chuva foram obtidos de quatro diferentes organismos que possuem estações meteorológicas espalhadas pela cidade de São Paulo.

Os dados de precipitação mensal foram obtidos do Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP (IAG) que possui estação meteorológica localizada no bairro Água Funda, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) com sua estação meteorológica no Mirante de Santana, do Centro de Gerenciamento de Emergências do município de São Paulo (CGE) que possui diversas estações meteorológicas espalhadas pela cidade de São Paulo, uma delas nomeada “Mooca” e finalmente do PMRA (Programa de Monitoração Radiológica Ambiental) do IPEN. Os dados de volume pluviométrico do IPEN representam a média aritmética dos quatro pluviômetros distribuídos no terreno do instituto. A estação meteorológica do CGE é a mais próxima da área contaminada investigada, localizada no bairro da Mooca (FIG. 23).

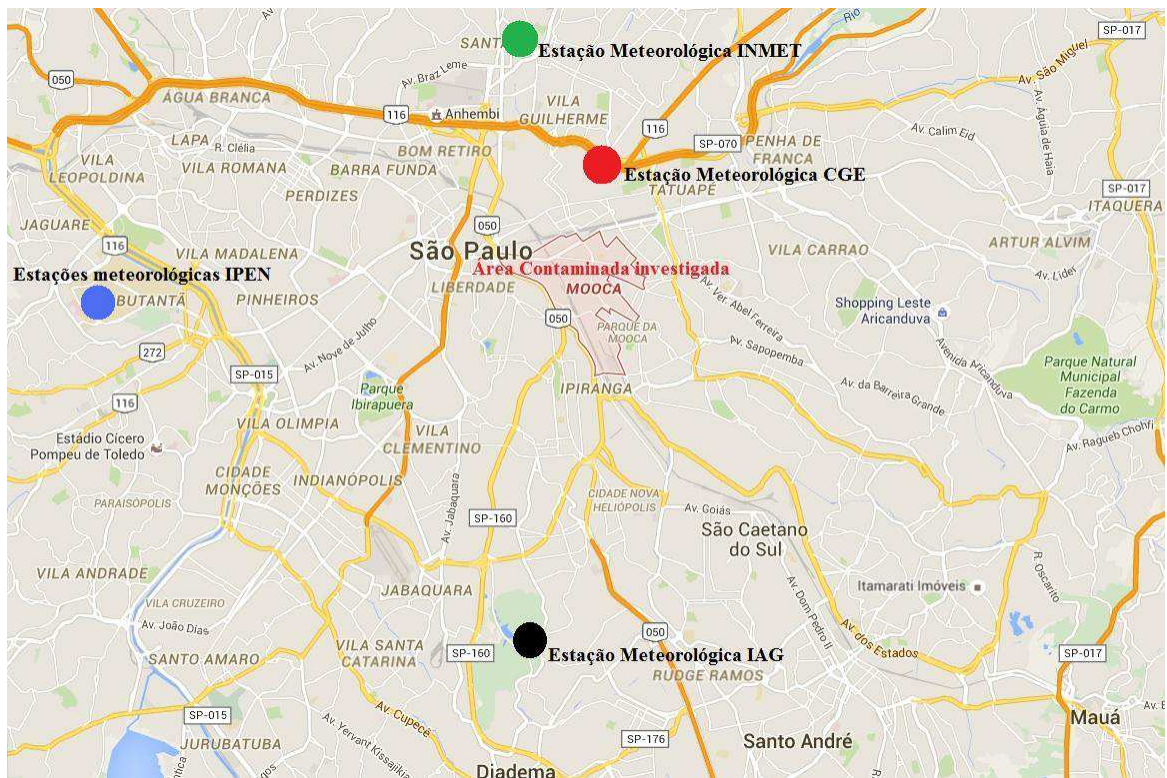


FIGURA 23 – Localização aproximada das estações meteorológicas em relação à área contaminada investigada (INMET, 2016; IAG, 2016 ; CGE, 2016 e PMRA 2015/ 2016).

A FIG. 24 mostra o índice pluviométrico mensal, em milímetros, obtidos de quatro diferentes organismos: IAG, INMET, CGE e IPEN.

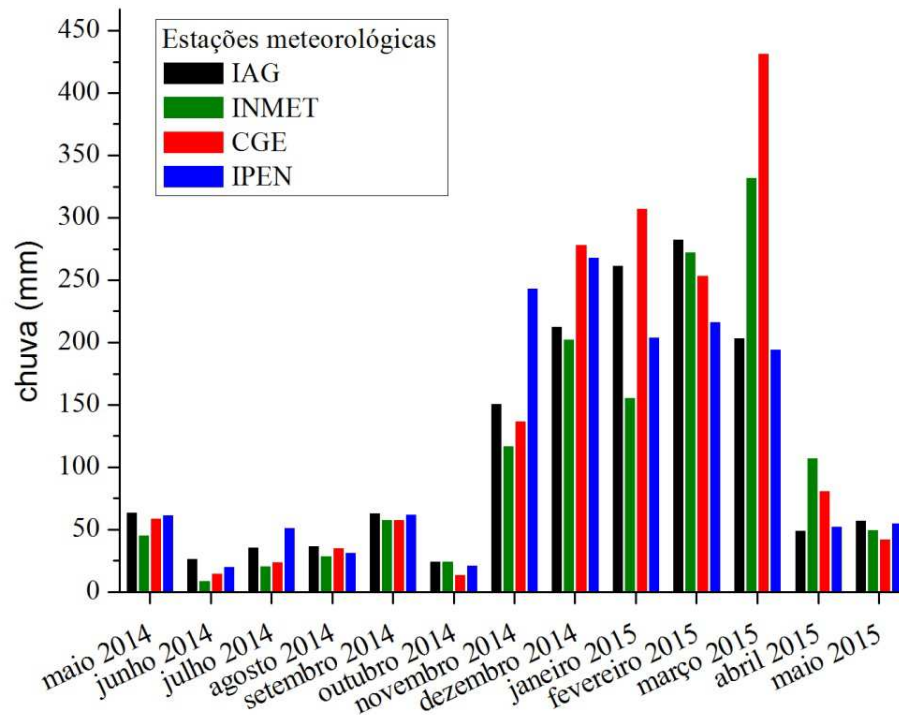


FIGURA 24 – Índice pluviométrico mensal em mm (INMET, 2016; IAG, 2016; CGE, 2016 e PMRA 2015/ 2016).

Analisando o período estudado, nota-se que o maior índice pluviométrico foi registrado pelo CGE em março de 2015 e o menor índice pluviométrico foi registrado pelo INMET em junho de 2014 (FIG. 24).

IAG, INMET e CGE também possuem controle de precipitação diária, os dados foram utilizados para verificar o volume de chuva nos períodos em que os detectores foram expostos na área contaminada investigada e comparar com as concentrações de atividade de radônio medidas com detectores CR-39. O resultado pode ser visualizado na FIG. 25.

A variação da chuva acumulada (mm) juntamente com as médias ponderadas das concentrações de radônio (kBq.m^{-3}) nas estações de monitoramento para os diferentes períodos de exposição dos detectores podem ser visualizados na FIG. 25.

A FIG. 25 mostra comportamento do volume de chuva parecido para os três diferentes organismos, com exceção do mês de março de 2015, em que o IAG registrou queda no volume de chuva enquanto o INMET e o CGE registraram aumento do volume de chuva em relação ao período anterior.

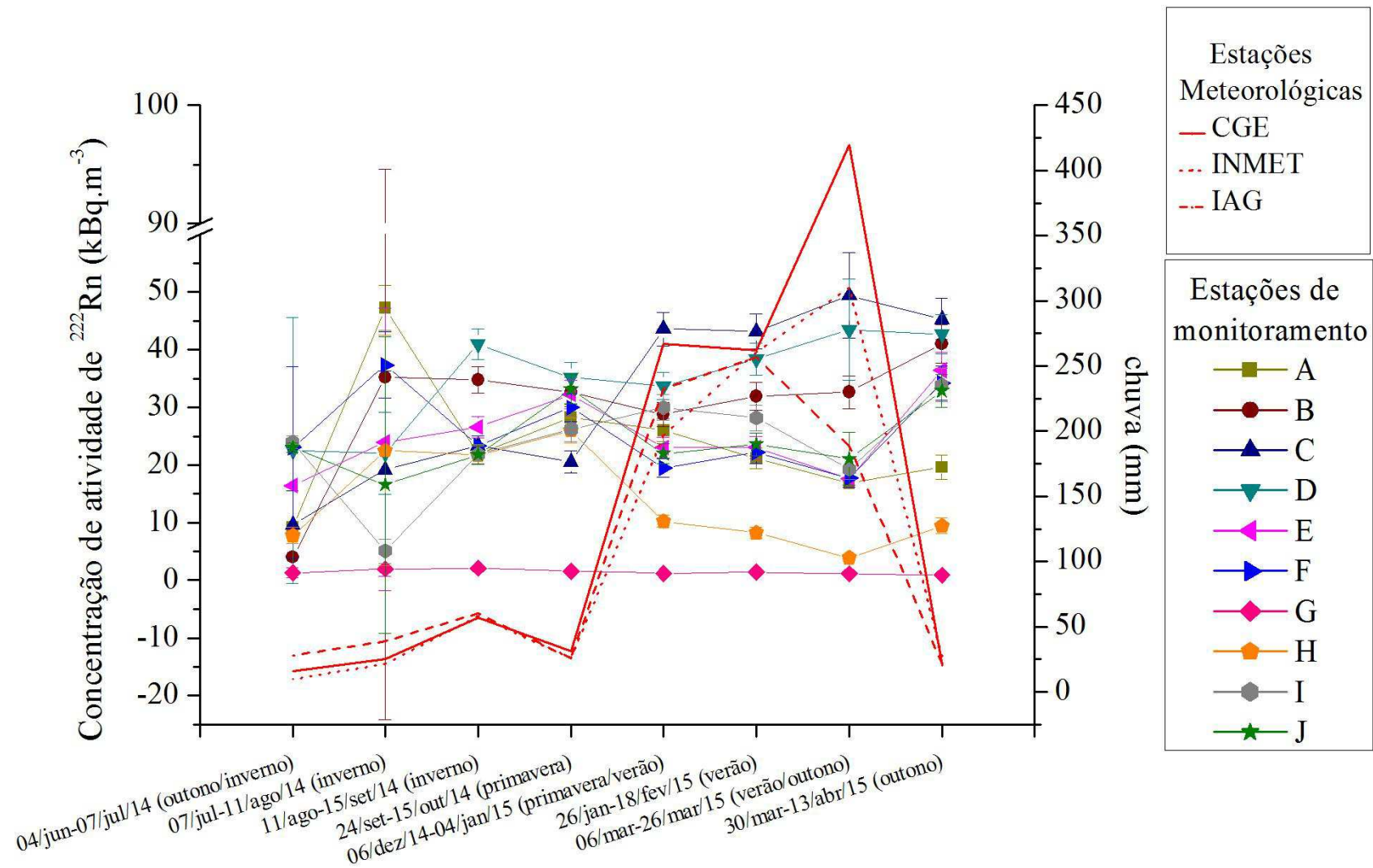


FIGURA 25 – Média ponderada das concentrações de atividade de ²²²Rn obtidas com CR-39 e chuva acumulada (INMET, 2016; IAG, 2016 e CGE, 2016) dos períodos de exposição dos detectores.

Esperava-se encontrar aumento na concentração de radônio em períodos de maior chuva acumulada, comportamento que poderia ser explicado porque, quando chove, o volume do lençol freático aumenta, impulsionando os gases presentes nos poros do solo em direção à superfície. Contudo, não foi possível verificar esta relação com os dados obtidos.

Para obter melhores conclusões sobre a relação entre a concentração de atividade de ^{222}Rn e o volume de chuva acumulada, acredita-se ser necessário avaliar as propriedades do solo como: permeabilidade, granulometria, porosidade e taxa de exalação. A permeabilidade do solo é uma interferência importante, visto que o solo apresentava predominância de argila, levando a baixas permeabilidades.

5.4 Comparação entre as medidas dos detectores CR-39 e do monitor *AlphaGUARD*[®]

As concentrações de radônio também foram avaliadas utilizando-se o monitor *AlphaGUARD*[®]. A mediana entre as sete medidas consecutivas fornecidas, em intervalos de 1,0 minuto, pelo detector, foi considerada como resultado, de modo a não ter influência significativa de *outliers*. A incerteza da medida é fornecida pelo equipamento. Os resultados são apresentados na TAB. 6.

TABELA 6 – Mediana da concentração de atividade de ^{222}Rn e incertezas obtidas com detector *AlphaGUARD*[®].

Estação de monitoramento	Concentração de ^{222}Rn e incerteza (kBq.m^{-3})
A	87 ± 3
B	147 ± 6
C	137 ± 6
D	92 ± 4
E	$38,9 \pm 1,8$
F	14 ± 3
G	$<1,9$
H	30 ± 3
I	71 ± 3
J	$18,5 \pm 1,9$

Diferentemente da situação em que foram realizadas as medidas com detectores CR-39, na data de realização das medidas com monitor *AlphaGUARD*[®], o local estudado encontrava-se em processo de demolição com muitos materiais de construção sobre o piso

(item 4.1.7, FIG.13). Tais materiais de construção, podem ter contribuído para a o aumento das concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com o monitor *AlphaGUARD*[®].

A FIG. 26 mostra os valores médios das concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com detectores CR-39 e os valores obtidos com detectores CR-39 na campanha 8 (30 de março a 13 de abril de 2015), período de exposição mais próximo às medidas com monitor *AlphaGUARD*[®] realizadas em 12 de maio de 2015.

Na FIG. 26 podemos visualizar que a maior concentração de atividade de ^{222}Rn (147 ± 6) kBq.m^{-3} foi registrada pelo *AlphaGUARD*[®] na estação de monitoramento “B” e a menor concentração ($<1,9$) kBq.m^{-3} foi verificada na estação de monitoramento “G”.

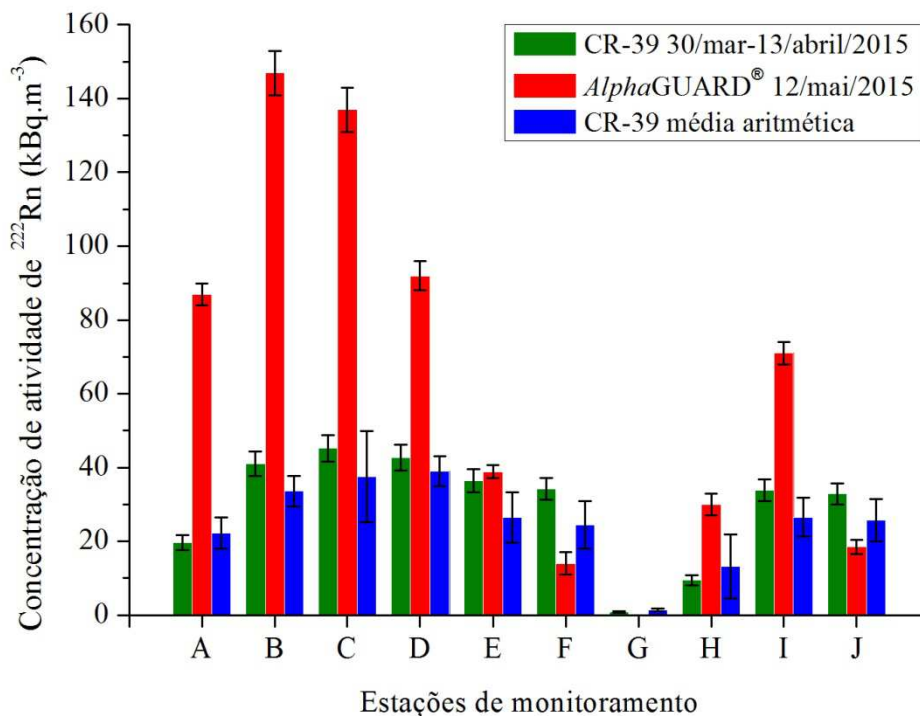


FIGURA 26 – Concentração de atividade de ^{222}Rn utilizando CR-39 e o *AlphaGUARD*[®].

Além dos resultados das técnicas convencionais de investigação ambiental, informações preliminares sobre o uso e ocupação da região onde está localizada a estação de monitoramento “A” evidenciam que tal região não apresenta contaminação por NAPL (ConAm, 2014).

Considerando a estação de monitoramento “A” um local não contaminado, a TAB. 7 mostra que a detecção ativa de radônio utilizando o monitor *AlphaGUARD*[®]

concorda com a detecção passiva utilizando detectores CR-39 na identificação da contaminação por NAPL, para a maioria das estações de monitoramento analisadas.

TABELA 7 – Comparação entre resultados obtidos com diferentes detectores de radônio.

Detector (tipo de detecção)	Estações de monitoramento	
	Supostamente contaminados por NAPL	Supostamente livres de contaminação NAPL
<i>AlphaGUARD</i> [®] (ativa)	E, F, G, H, I, J	A, B, C e D
CR-39 (passiva)	G, H	A, B, C, D, E, F, I, J

Embora os valores absolutos obtidos com os detectores *AlphaGUARD*[®] e CR-39 sejam discrepantes, principalmente para as estações de monitoramento “A”, “B”, “C”, “D” e “I” onde supostamente não há contaminação por NAPL, percebe-se que, para a estação de monitoramento “G” e “H”, o monitor mostrou responder satisfatoriamente, indicando a baixa concentração de atividade de ²²²Rn e consequente suposta presença de contaminação (FIG. 27 e TAB. 7). A FIG. 27 foi obtida por meio do *software* Surfer[®]10 (2015).

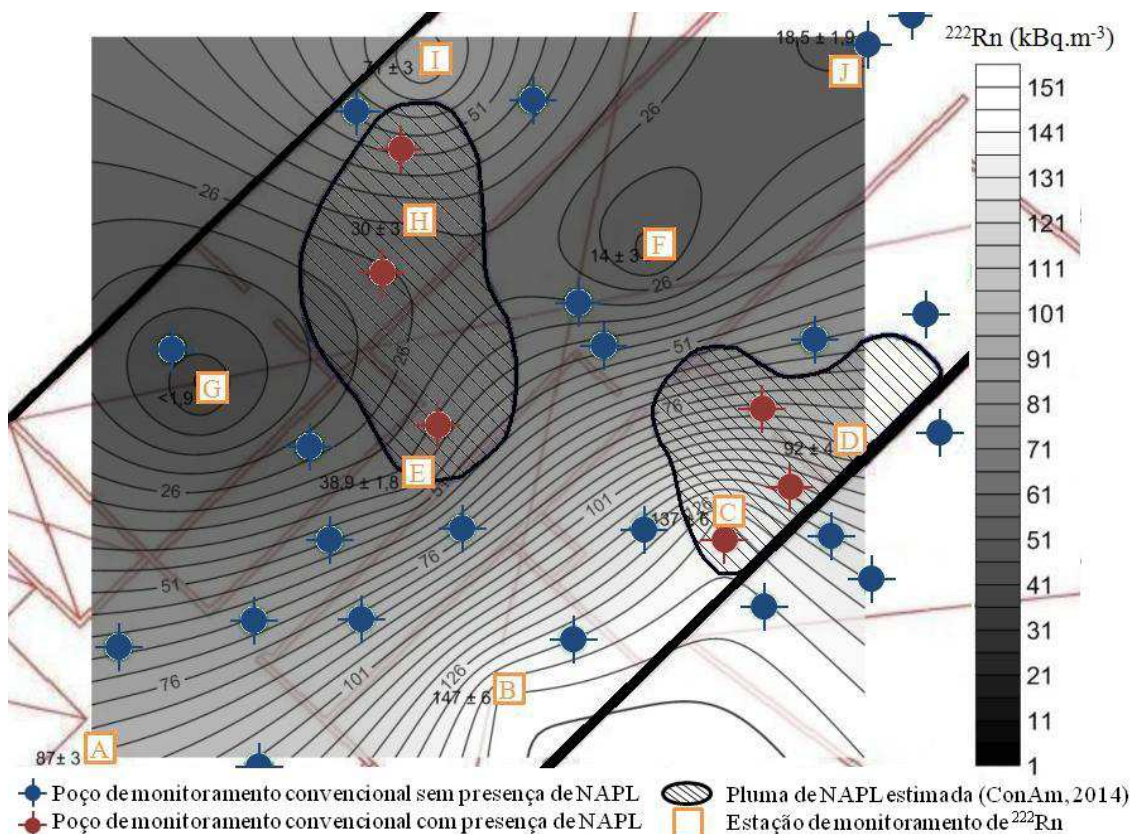


FIGURA 27 – Mapa de isoconcentração de atividade de ²²²Rn (kBq.m⁻³) utilizando o *AlphaGUARD*[®].

5.5 Média aritmética da concentração de atividade de ^{222}Rn monitorada com detectores CR-39 e pluma de NAPL estimada por técnicas convencionais de investigação ambiental

As médias aritméticas foram calculadas para as dez estações de monitoramento considerando as campanhas de 3 a 8 e estão apresentadas na TAB. 8. Optou-se por utilizar a média aritmética neste caso, porque o desvio-padrão calculado mostrou-se maior que a incerteza calculada para a média ponderada pela propagação de erros. Neste trabalho, o desvio-padrão é muito maior que a incerteza calculada pela propagação de erros, devido à sazonalidade.

TABELA 8 – Média aritmética da concentração de atividade de ^{222}Rn para as seis últimas campanhas, desvios-padrão e incerteza das medidas com detectores CR-39.

Estação de monitoramento	Média aritmética (kBq.m ⁻³)	Desvio-padrão (kBq.m ⁻³)	Incerteza da Média ponderada (kBq.m ⁻³)
A	22	4	0,76
B	34	4	1,03
C	38	12	1,13
D	39	4	1,14
E	26	7	0,88
F	24	6	0,83
G	1,4	0,4	0,08
H	13	9	0,56
I	27	5	0,87
J	26	6	0,86

Para as técnicas convencionais de investigação ambiental, considerou-se que as estações de monitoramento localizadas dentro das plumas estimadas de contaminação por NAPL (item, 4.1.2, FIG. 9), estão supostamente contaminadas e as estações de monitoramento localizadas fora das plumas estimadas de contaminação por NAPL, foram consideradas supostamente livres de contaminação.

A TAB. 9 mostra que a técnica que utiliza radônio como indicador de contaminação por NAPL concorda com as técnicas convencionais de investigação ambiental para a maioria das estações de monitoramento analisadas.

TABELA 9 – Comparação entre técnicas de investigação ambiental utilizadas na identificação de contaminação por NAPL.

Técnicas de investigação ambiental	Estações de monitoramento	
	Supostamente contaminados por NAPL	Supostamente Livres de contaminação NAPL
Convencionais (ConAm, 2014)	C, D, E, H	A, B, F, G, I, J
Radônio	G, H	A, B, C, D, E, F, I, J

Considerando a teoria proposta, o radônio estará menos disponível nas estações de monitoramento que apresentam contaminação por NAPL. As concentrações médias de radônio para as oito estações de monitoramento em locais supostamente não contaminados variou de (22 ± 4) kBq.m⁻³ a (39 ± 4) kBq.m⁻³. Para as duas estações de monitoramento supostas como locais contaminados, as concentrações médias de radônio foram $(1,4 \pm 0,4)$ kBq.m⁻³ e (13 ± 9) kBq.m⁻³ (FIG. 28). A FIG. 28 foi obtida por meio do *software* Surfer® 10 (2015).

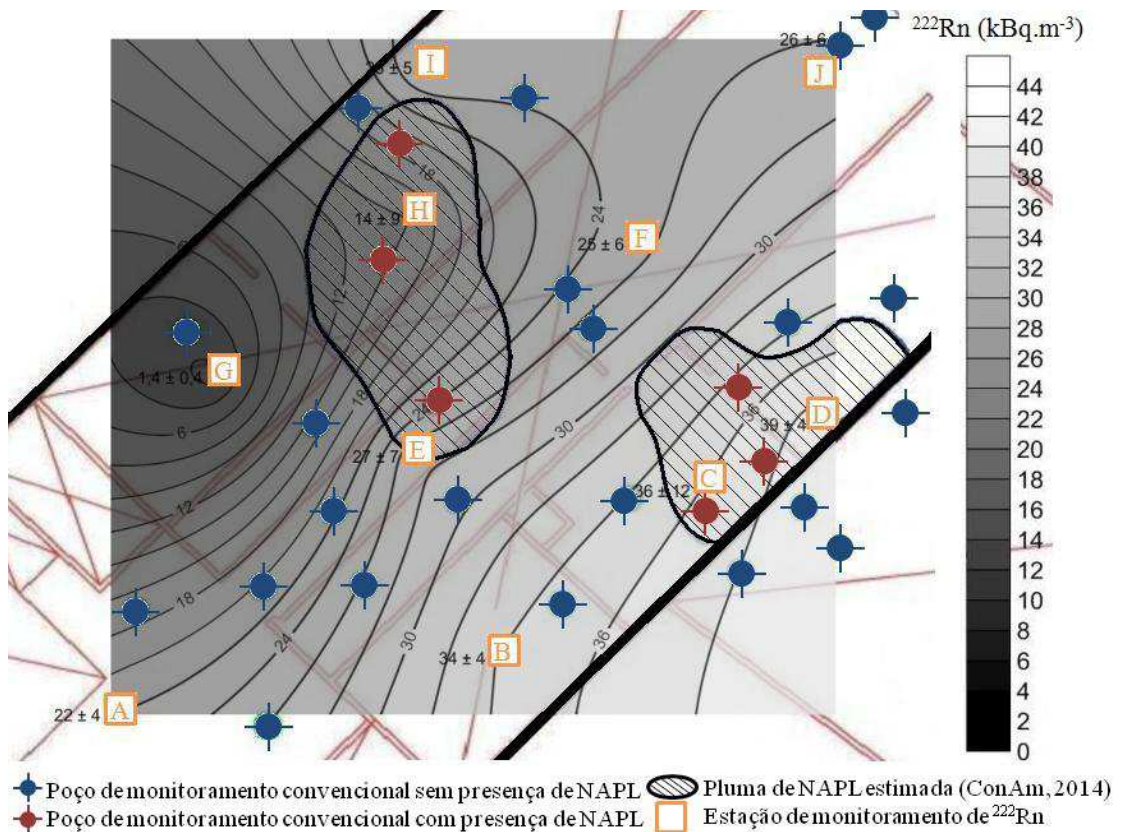


FIGURA 28 – Mapa da isoconcentração média de atividade de ²²²Rn (kBq.m⁻³) utilizando detectores CR-39 considerando as seis últimas campanhas de monitoramento.

A menor concentração de radônio foi encontrada na estação de monitoramento “G” indicando potencial contaminação NAPL (item 5.1, TAB. 5). No entanto, não está localizada dentro da pluma de contaminação NAPL estimada por técnicas convencionais de investigação ambiental (item, 4.1.2, TAB. 1 e FIG. 9).

Os nossos resultados estão dentro da faixa de valores de 0,1 kBq.m⁻³ a 261,1 kBq.m⁻³ para concentrações de ²²²Rn no gás do solo encontradas por outros pesquisadores, conforme mostra a TAB.10.

TABELA 10 – Concentração de ²²²Rn no gás do solo encontradas na literatura.

País	Finalidade do estudo	Período	Concentração de Radônio (kBq.m ⁻³)			Referência
			Mínimo	Máximo	Média	
Brasil	Identificar NAPL	Estação seca	2,3	15,1	8,7	(Bonotto et al., 2014) ⁽¹⁾
Brasil	Identificar NAPL	Anual	0,88	49	24	Este trabalho ⁽¹⁾
Alemanha	Identificar NAPL	Não consta	2	22	12	(Schubert et al., 2005) ⁽¹⁾
Espanha	Identificar NAPL	Verão	2,6	22,3	12,4	(De Miguel et al., 2008) ⁽¹⁾
Bulgária	Mapeamento	Anual	3	97	26	(Kunovska, 2013) ⁽¹⁾
Polônia	Avaliar solo para construção de casas	Chuva pesada e inverno	0,1	49,6	13,6	(Mazur, 1999) ^(1,2)
El Salvador	Prospecção de energia geotérmica	Não consta	0,9	9,3	4,6	(Balcázar, 1993) ⁽²⁾
Turquia	Avaliar relação com terremotos	Anual	2,8	261,1	71,8	(Içhedef, 2013) ⁽²⁾

(1) Detecção ativa

(2) Detecção passiva

5.6 Densidade aparente das amostras de solo

A densidade aparente das amostras de solo (ρ), em g.cm⁻³, foi calculada pelo método clássico, equação 11:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (11)$$

Onde m é a massa da amostra em gramas (g), medida conforme item 4.2.2 e V é o volume de 100 ml (100 cm³) do frasco de polietileno.

Nas TAB. 11 e FIG. 29, temos as densidades encontradas para as dez amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento de radônio da área contaminada investigada. As densidades aparentes das amostras de solo variaram entre 1,07 e 1,32 g.cm⁻³.

TABELA 11 – Densidade aparente (em g.cm⁻³) das amostras de solo coletadas em 06 de dezembro de 2014 nas estações de monitoramento de ²²²Rn da área contaminada investigada. A incerteza da densidade aparente é de 3%.

Amostra de solo	Densidade aparente (g.cm ⁻³)
A	1,10
B	1,08
C	1,15
D	1,13
E	1,10
F	1,24
G	1,13
H	1,32
I	1,07
J	1,11

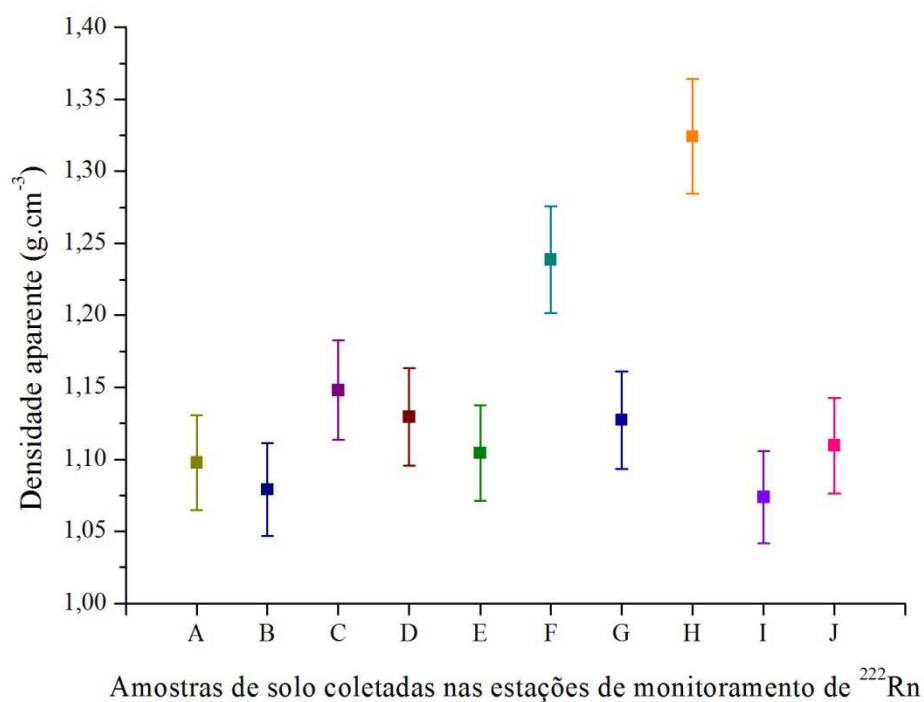


FIGURA 29 – Densidades aparentes das amostras de solo coletadas na área contaminada investigada em 06 de dezembro de 2014. A incerteza da densidade aparente é de 3%.

5.7 Fatores de autoatenuação gama das amostras de solo

As curvas dos fatores de autoatenuação em função das energias das transições gama das fontes pontuais (TAB. 2) foram ajustadas por uma função exponencial pelo *software* Origin7.5 (ORIGINLAB7.5, 2011). Na FIG. 30 pode se visualizar uma curva típica de autoatenuação. Todas as curvas apresentaram o mesmo comportamento. Para cada amostra foi ajustada uma curva. Algumas curvas apresentaram melhor ajuste por uma função exponencial simples e outras curvas por uma função exponencial dupla.

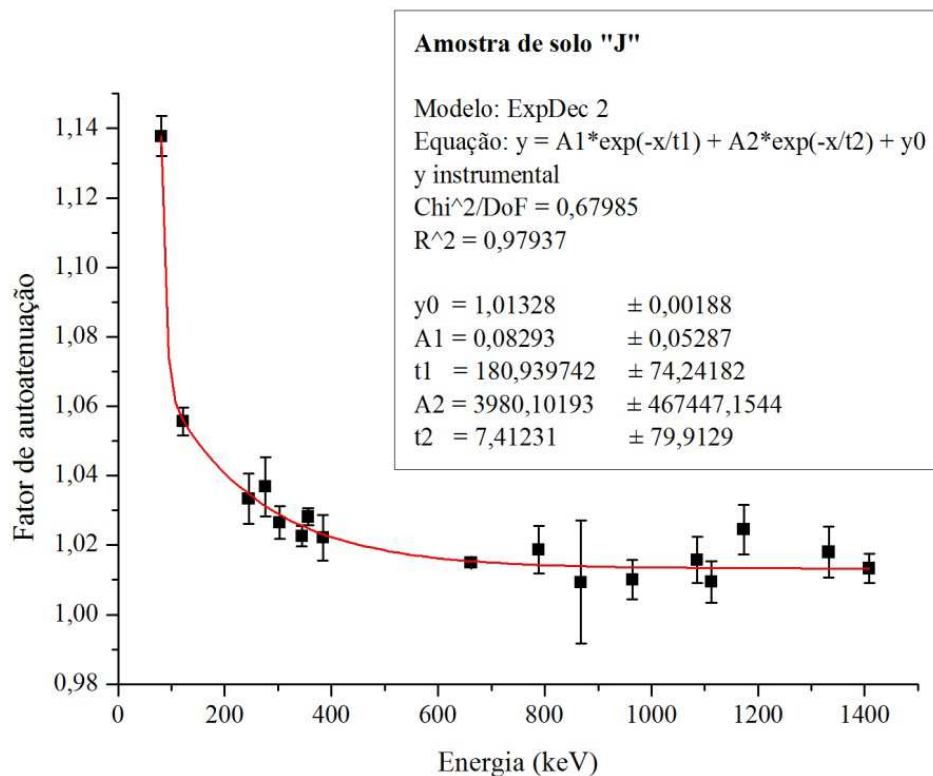


FIGURA 30 – Curva de autoatenuação para a amostra de solo coletada na estação de monitoramento “J” de densidade aparente 1,11 g.cm⁻³.

Os fatores de autoatenuação e respectivas incertezas correspondentes às energias da TAB. 2 para as 10 amostras de solo analisadas podem ser encontrados no APÊNDICE A.

Na FIG. 31 temos os fatores de autoatenuação encontrados com as energias da TAB.2 para as 10 amostras de solo.

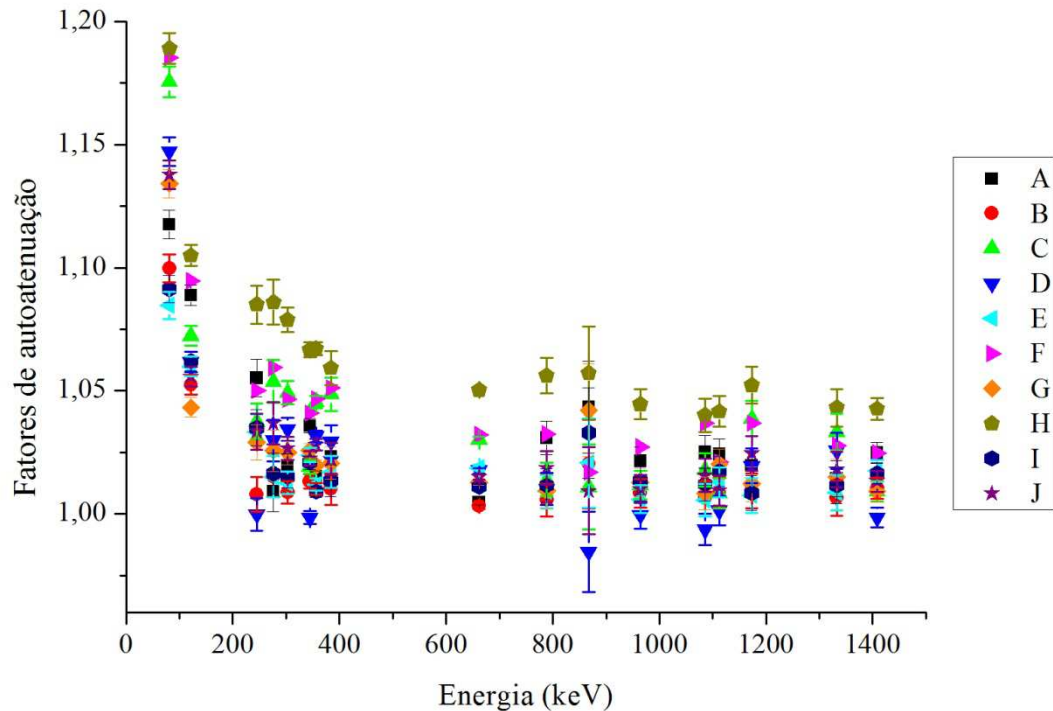


FIGURA 31 – Fatores de autoatenuação por energia para as 10 amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento de radônio em 06 de dezembro de 2014.

Observando os resultados de densidade aparente para as 10 amostras de solo diferentes, encontramos algumas delas com densidades iguais. As amostras “A” e “E” apresentaram densidade aparente de $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$ e as amostras “D” e “G” apresentaram densidade aparente de $1,13 \text{ g.cm}^{-3}$. Com o interesse de analisar como o fator de autoatenuação varia com a energia para uma determinada densidade única foram construídos os gráficos das FIG. 32 e 33.

Na FIG. 32 são mostrados os fatores de autoatenuação em função da energia (keV) para as amostras de solo “A” e “E” com mesma densidade aparente de $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$ coletadas na área contaminada investigada em 06 de dezembro de 2014. Podemos observar que, mesmo para densidades iguais, as amostras “A” e “E” apresentaram fatores de atenuação diferentes.

Na FIG. 33 são mostrados os fatores de autoatenuação em função da energia (keV) para as amostras de solo “D” e “G” com mesma densidade aparente de $1,13 \text{ g.cm}^{-3}$ coletadas na área contaminada investigada em 06 de dezembro de 2014. Podemos observar que, mesmo para densidades iguais, as amostras “D” e “G” apresentaram fatores de atenuação diferentes.

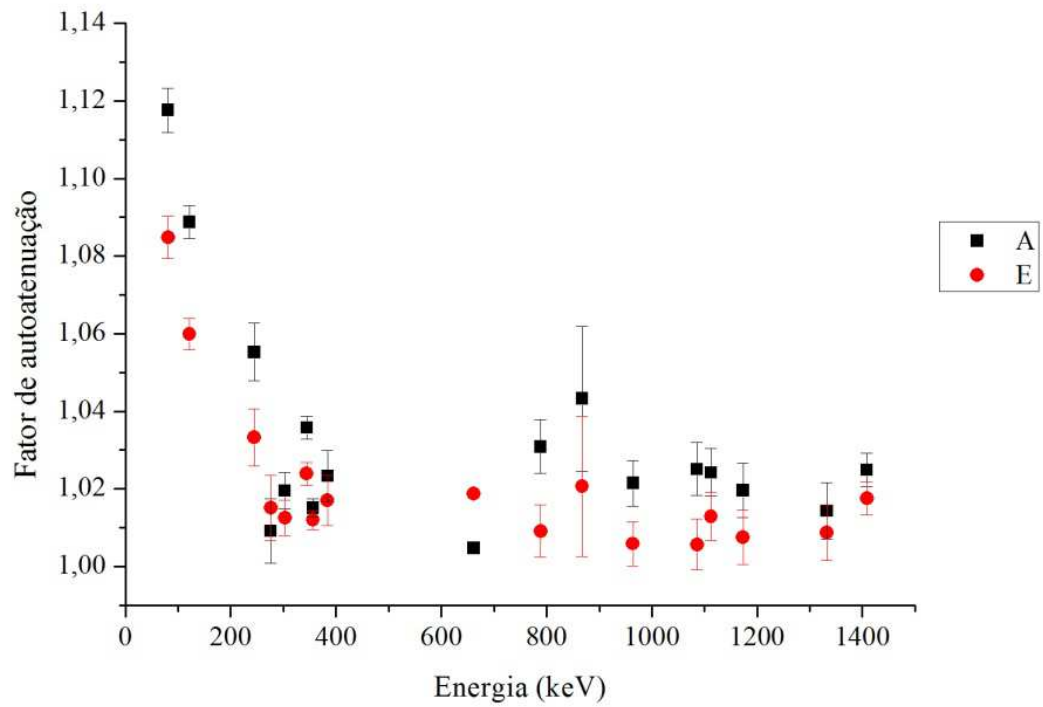


FIGURA 32 – Fatores de autoatenuação para as amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento “A” e “E” de densidade aparente $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$.

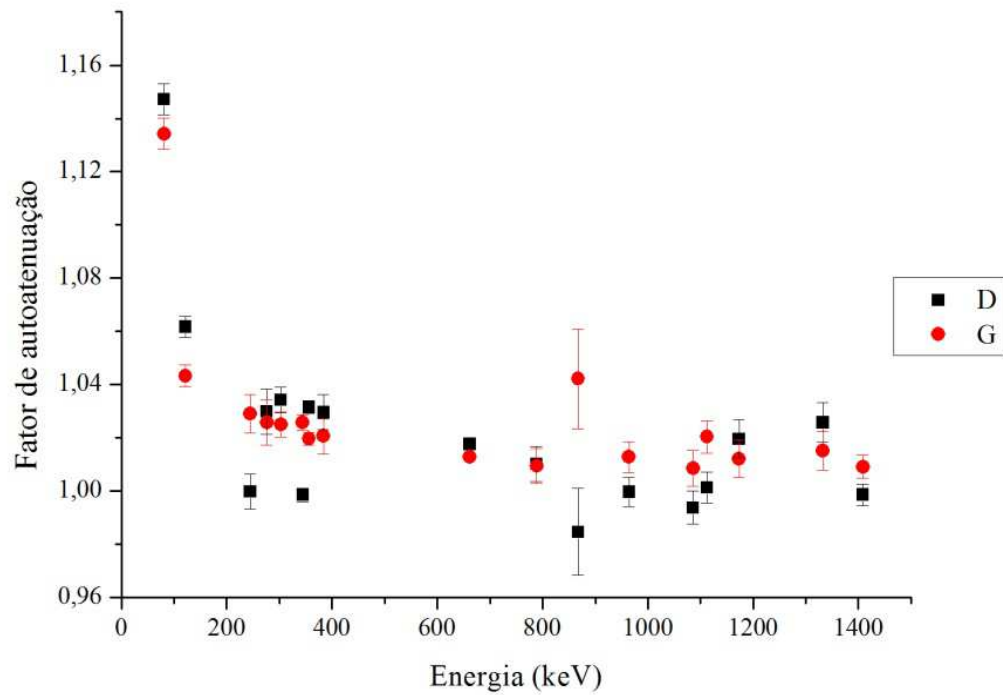


FIGURA 33 – Fatores de autoatenuação para as amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento “D” e “G” de densidade aparente $1,13 \text{ g.cm}^{-3}$.

Nas FIG. 32 e 33 podemos observar que, mesmo para densidades iguais, o fator de autoatenuação para cada energia (TAB. 2) variou (*APÊNDICE A*). A variação pode ser explicada pelo fato das amostras terem sido coletadas em pontos diferentes, provavelmente com composição mineralógica e química diferente. O mesmo comportamento é observado considerando-se as amostras em faixas de densidades aparentes próximas (FIG. 31).

O processo de atenuação da radiação gama com a matéria depende da energia dos fótons e do número atômico do meio (Evans, 1972). Como o solo é uma mistura de vários elementos, a atenuação depende do número atômico médio ponderado pela concentração do elemento no solo (IAEA-TECDOC-1363, 2013).

Segundo Barros e Pecequilo (2013), se a composição mineralógica e química das amostras com mesma densidade for diferente, o número atômico médio ponderado pela concentração do elemento no solo é diferente, logo o processo de autoatenuação será diferente nestas 10 amostras, o que é confirmado por diferentes fatores de autoatenuação encontrados numa mesma energia (FIG. 32 e 33).

Por esta razão, curvas como a da FIG. 30 foram ajustadas para cada uma das amostras e não por densidade aparente encontrada.

5.8 Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras de solo

As concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K foram obtidos por espectrometria gama. As amostras de solo foram contadas em um detector HPGe e os resultados analisados por meio do *software InterWinner 6.0* (INTERWINNER6.0, 2004). Um espectro típico obtido para a amostra de solo coletada na estação de monitoramento “J” em 06 de dezembro de 2014 pode ser visualizado na FIG. 34.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K das amostras de solo da área contaminada investigada por local de coleta são apresentadas no *APÊNDICE B* e mostradas na FIG. 35 para melhor visualização.

A concentração de atividade de ^{226}Ra variou de $(45,3 \pm 1,4)$ Bq.kg⁻¹ a $(98,9 \pm 2,4)$ Bq.kg⁻¹, a concentração de atividade de ^{232}Th variou de $(76,9 \pm 1,9)$ Bq.kg⁻¹ a (145 ± 3) Bq.kg^{-1a} e a variação da concentração de atividade de ^{40}K ocorreu no intervalo entre (92 ± 6) Bq.kg⁻¹ e (317 ± 15) Bq.kg⁻¹ para as amostras de solo analisadas.

A amostra de solo “F” apresentou a maior concentração de atividade de ^{226}Ra $(98,9 \pm 2,4)$ Bq.kg⁻¹ e ^{232}Th (145 ± 3) Bq.kg⁻¹ e a amostra de solo “J” apresentou a maior concentração de atividade ^{40}K (317 ± 15) Bq.kg⁻¹.

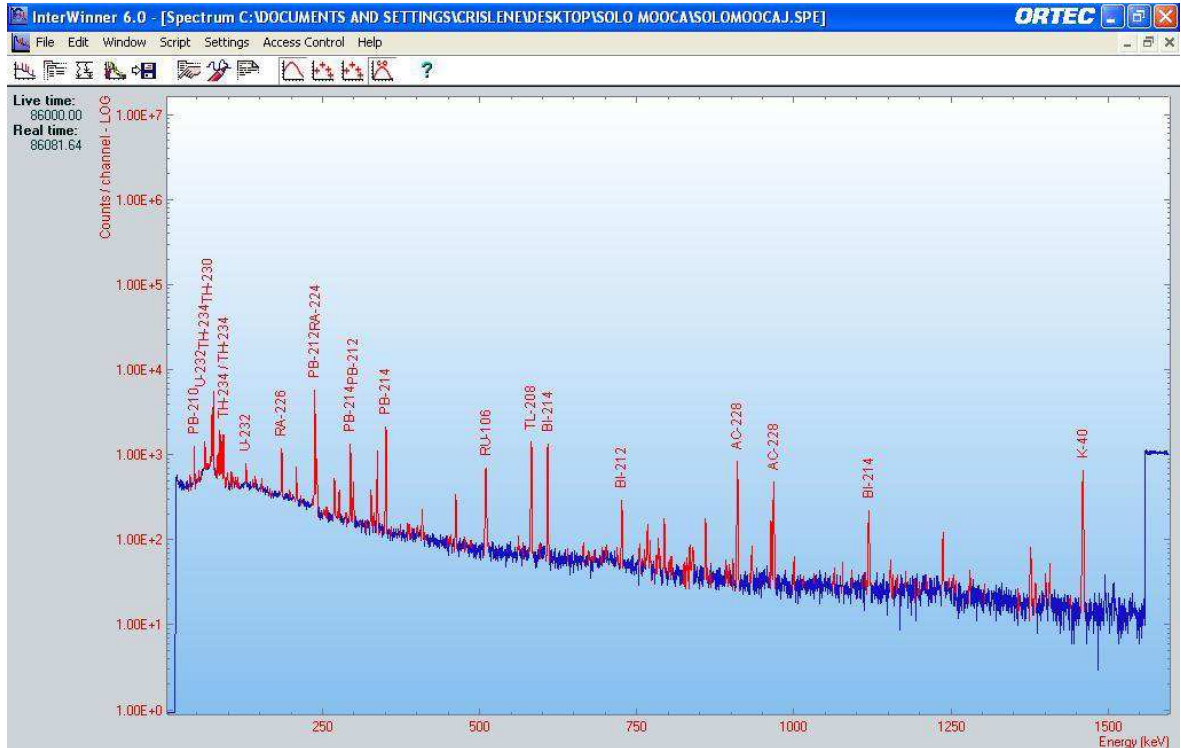


FIGURA 34 – Espectro da amostra de solo coletada na estação “J” de monitoramento de ^{222}Rn da área contaminada investigada em 06 de dezembro de 2014, indicando as energias de alguns dos radionuclídeos naturais de interesse (Foto acervo pessoal, 2015).

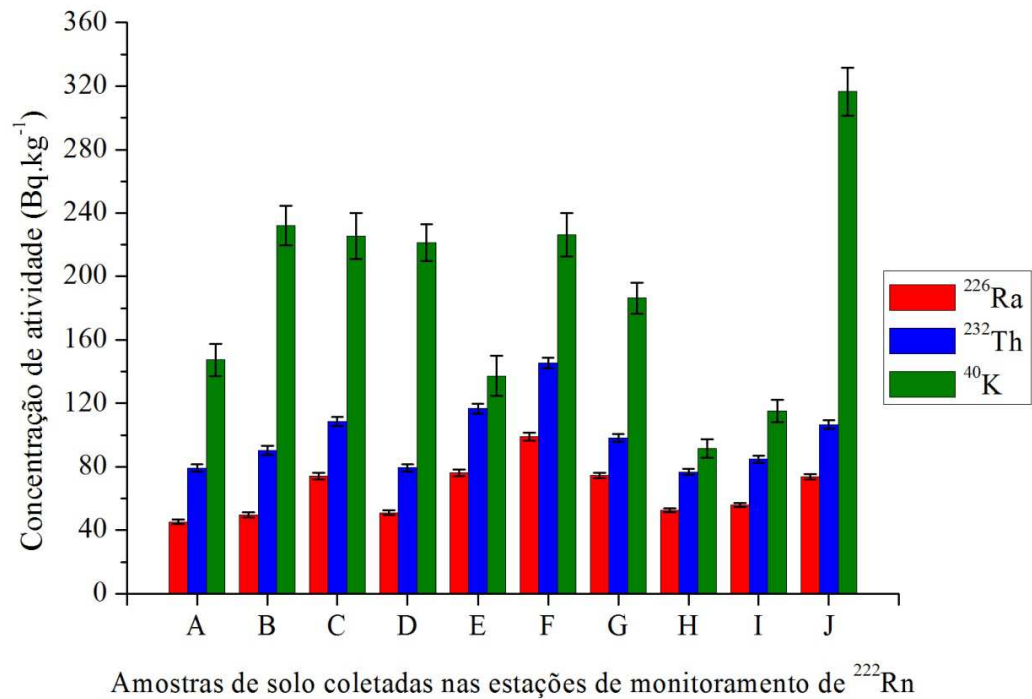


FIGURA 35 – Concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K para as 10 amostras de solo coletadas nas estações de monitoramento de radônio em 06 de dezembro de 2014.

Segundo UNSCEAR (2000), a concentração de atividade de ^{40}K no solo é mais elevada em uma ordem de magnitude do que as concentrações do ^{238}U e do ^{232}Th .

Os nossos resultados estão dentro da faixa de valores de 1 Bq.kg^{-1} a 1400 Bq.kg^{-1} para ^{40}K , de 1 Bq.kg^{-1} a 900 Bq.kg^{-1} para ^{226}Ra e de 2 Bq.kg^{-1} a 160 Bq.kg^{-1} para ^{232}Th encontradas por outros pesquisadores em amostras de solo, conforme apresentado na TAB. 12.

TABELA 12 – Concentrações de atividade de ^{40}K , ^{226}Ra e ^{232}Th em amostras de solo deste trabalho e da literatura.

País / Estado / Cidade	Concentração no solo (Bq.kg^{-1})						Referência
	^{40}K		^{226}Ra		^{232}Th		
	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo	
Brasil / São Paulo / Piracicaba	167	1-845	24	4-70	37	8-118	(Oliveira, 1988)
Brasil / São Paulo	87	15-516	17	1-62	30*	8-82*	(Hiromoto et al., 2010)
Brasil / São Paulo / São Paulo	190	92-317	99	76-145	65	45-99	Este trabalho
Egito	320	29-650	17	5-64	18	2-96	(UNSCEAR, 2000)
Estados Unidos	370	100-700	40	8-160	35	4-130	(Myrick, et al., 1983)
Índia	400	38-760	29	7-81	64	14-160	(UNSCEAR, 2000)
Armênia	360	310-420	51	32-77	30	29-60	(UNSCEAR, 2000)
Suíça	370	40-1000	40	10-900	25	4-70	(UNSCEAR, 2000)
Federação Russa	520	100-1400	27	1-76	30	2-79	(UNSCEAR, 2000)
Portugal	840	220-1230	44	8-65	51	22-100	(UNSCEAR, 2000)
Mediana mundial	400	140-850	35	17-60	30	11-64	(UNSCEAR, 2000)

*Th-nat obtido por espectrofotometria empregando Arsenazo III

Devemos observar que, nos trabalhos realizados por Myrick et al. (1983), Oliveira, (1988), UNSCEAR (2000) e Hiromoto et al. (2010), as amostras de solo eram coletadas em locais isentos ou de baixa perturbação antropogênica enquanto que, neste trabalho, as amostras de solo foram coletadas em um terreno de uso industrial.

A correlação linear entre as concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{232}Th pode ser visualizada na FIG. 36.

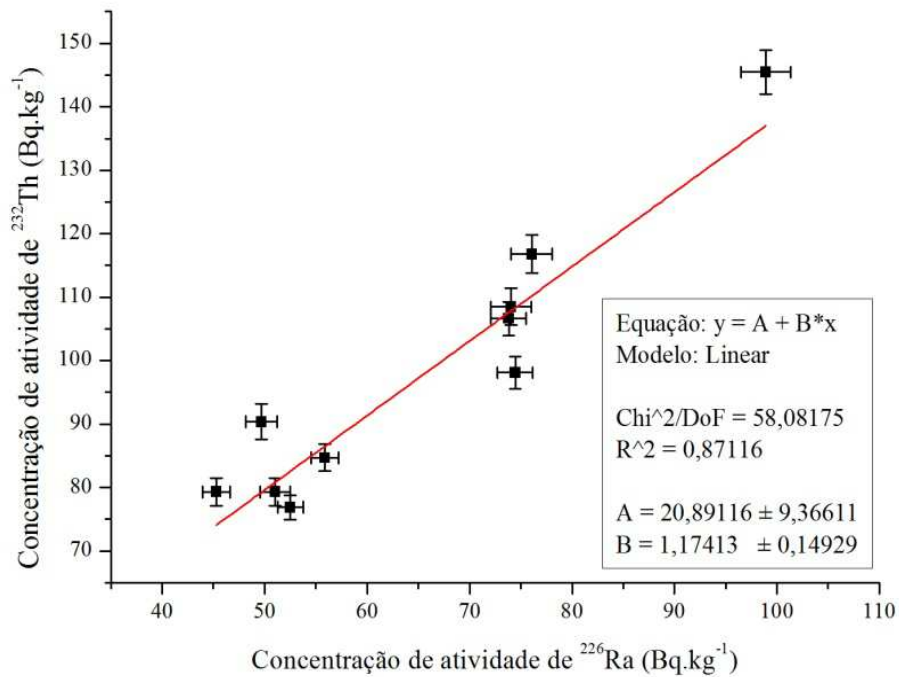


FIGURA 36 – Concentração de atividade de ^{226}Ra em função da concentração de atividade de ^{232}Th para as amostras de solo estudadas.

A boa correlação encontrada entre as concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{232}Th para as 10 amostras de solo coletadas (FIG. 36) pode estar relacionada ao fato de a proporção de ^{226}Ra e ^{232}Th variar muito pouco entre os vários grãos de solo existentes nas amostras. O ^{226}Ra é decorrente da série radioativa do ^{238}U não tendo, portanto, relação direta com o ^{232}Th , que é da série radioativa do ^{232}Th .

A FIG. 37 mostra que as concentrações de atividade entre ^{226}Ra e ^{40}K não apresentam correlação linear.

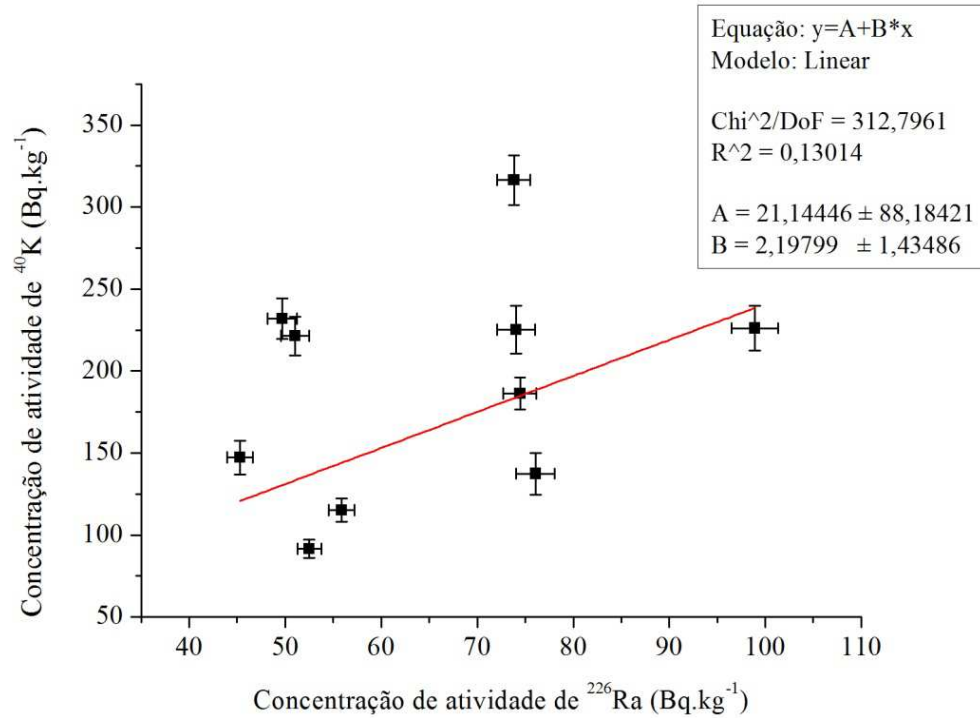


FIGURA 37 – Concentração de atividade de ^{226}Ra em função da concentração de atividade de ^{40}K para as amostras de solo estudadas.

Na FIG. 38 visualizamos que as concentrações de atividade do ^{232}Th e do ^{40}K não apresentam correlação linear.

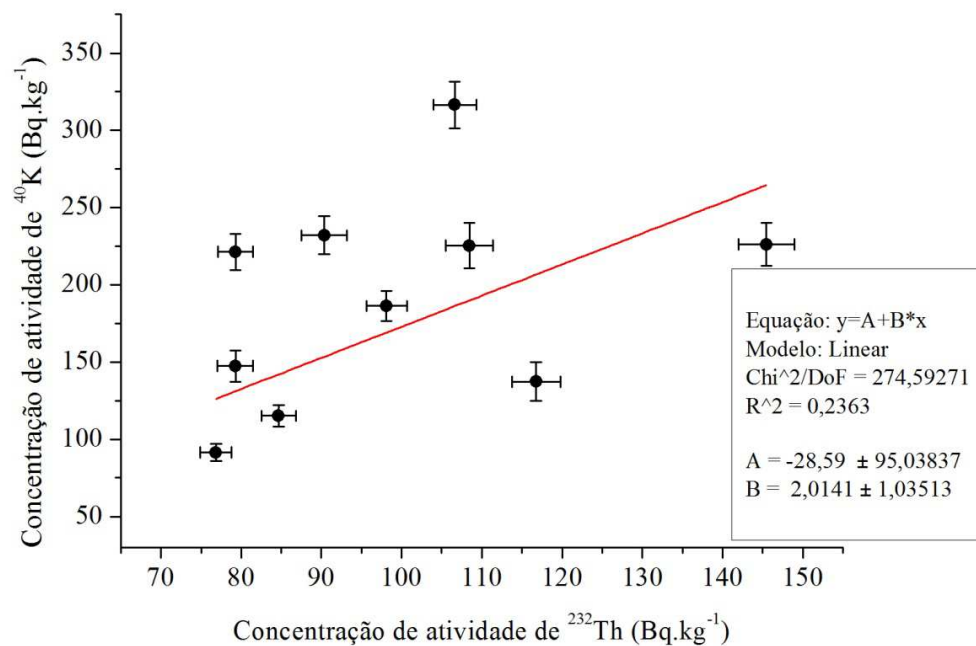


FIGURA 38 – Concentração de atividade de ^{232}Th em função da concentração de atividade de ^{40}K para as amostras de solo estudadas.

5.9 Comparação entre a concentração de atividade de ^{222}Rn obtida com detectores CR-39 e a concentração de atividade de ^{226}Ra obtida por espectrometria gama nas amostras de solo

Na FIG. 39 visualizamos as concentrações de atividade de ^{226}Ra das amostras de solo analisadas por espectrometria gama e as concentrações de atividade radônio medidas com detectores CR-39 nas estações de monitoramento (média aritmética dos resultados obtidos nas campanhas de 3 a 8).

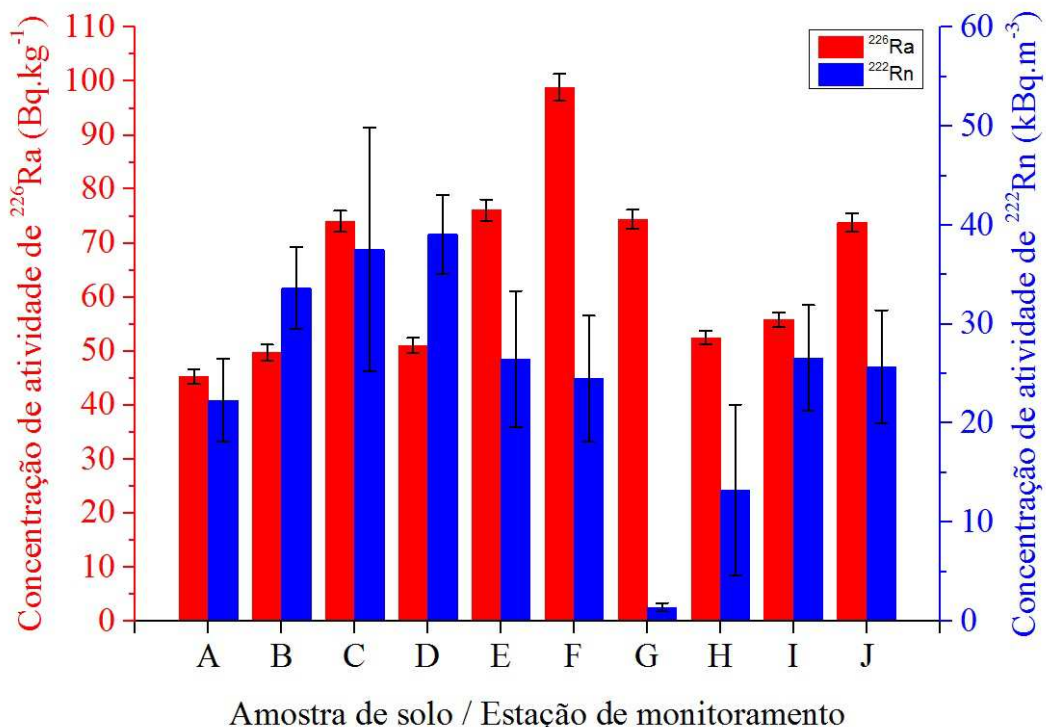


FIGURA 39 – Concentrações de atividade de ^{226}Ra avaliadas por espectrometria gama em amostras de solo e média aritmética das concentrações de atividade de ^{222}Rn obtidas com detectores CR-39.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra para as amostras de solo analisadas apresentaram resultados no intervalo de $(45,3 \pm 1,4) \text{ Bq.kg}^{-1}$ a $(98,9 \pm 2,4) \text{ Bq.kg}^{-1}$ (APÊNDICE B). A variação nos valores obtidos pode ser explicada por tratar-se de um terreno industrial que teve diversos usos do solo e passou por intervenção antropogênica evidenciada durante a escavação do solo na etapa de remediação (ver item 3.5.2).

Conforme item 4.2, as concentrações de atividade de ^{226}Ra para as amostras de solo das dez estações de monitoramento apresentaram resultados na mesma ordem de grandeza e as concentrações de atividade de ^{222}Rn variaram conforme a interação com a contaminação NAPL presente ou não na região das estações de monitoramento. Este

comportamento ocorreu porque o ^{226}Ra presente no gás do solo decaiu para ^{222}Rn que sofreu interação na presença de contaminação NAPL.

A FIG. 39 mostra que a queda da concentração de atividade do ^{222}Rn especialmente nas estações de monitoramento “G” e “H” não estão relacionadas à atividade de seu pai ^{226}Ra na série do decaimento radioativo do ^{238}U , reforçando a teoria de retenção do gás ^{222}Rn nos locais contaminados por NAPL.

5.10 Média aritmética da concentração de atividade de ^{222}Rn monitorada com detectores CR-39 e localização da contaminação identificada na remediação

Em entre 08 e 18 de maio de 2015, a área contaminada investigada passou por demolição com o objetivo de preparar o terreno para a remediação ambiental. Na remoção das estruturas, priorizou-se a venda para sucata, para posterior reaproveitamento dos materiais. Os locais com maior potencial de contaminação concentraram as atenções, para evitar novas contaminações. Os resíduos classificados com não inertes foram devidamente identificados e destinados (ConAm, 2015a).

Para controle das anomalias identificadas no solo, as porções impactadas foram removidas da área e, posteriormente, transportadas e devidamente destinadas e para a remediação da água subterrânea, implantou-se um processo de remoção da fase livre por escavação e bombeamento descrito no item 3.5 (ConAm, 2015b).

A FIG. 40 foi obtida por meio do *software* Surfer[®]10 (2015) e ilustra a barreira física (estaqueamento) realizada com hélice contínua nas laterais do terreno (item 3.5.1), destacando os locais onde foram encontrados: solo com indícios visíveis de óleo em vermelho, solo com poucos indícios visíveis de óleo em amarelo e solo sem indícios visíveis de óleo em verde. Além disso, a linha tracejada destaca os limites da área de escavação para remoção de solo contaminado. O mapa de isoconcentração de atividade de radônio obtida com os detectores CR-39 nos permite analisar a eficácia da técnica utilizada neste trabalho.

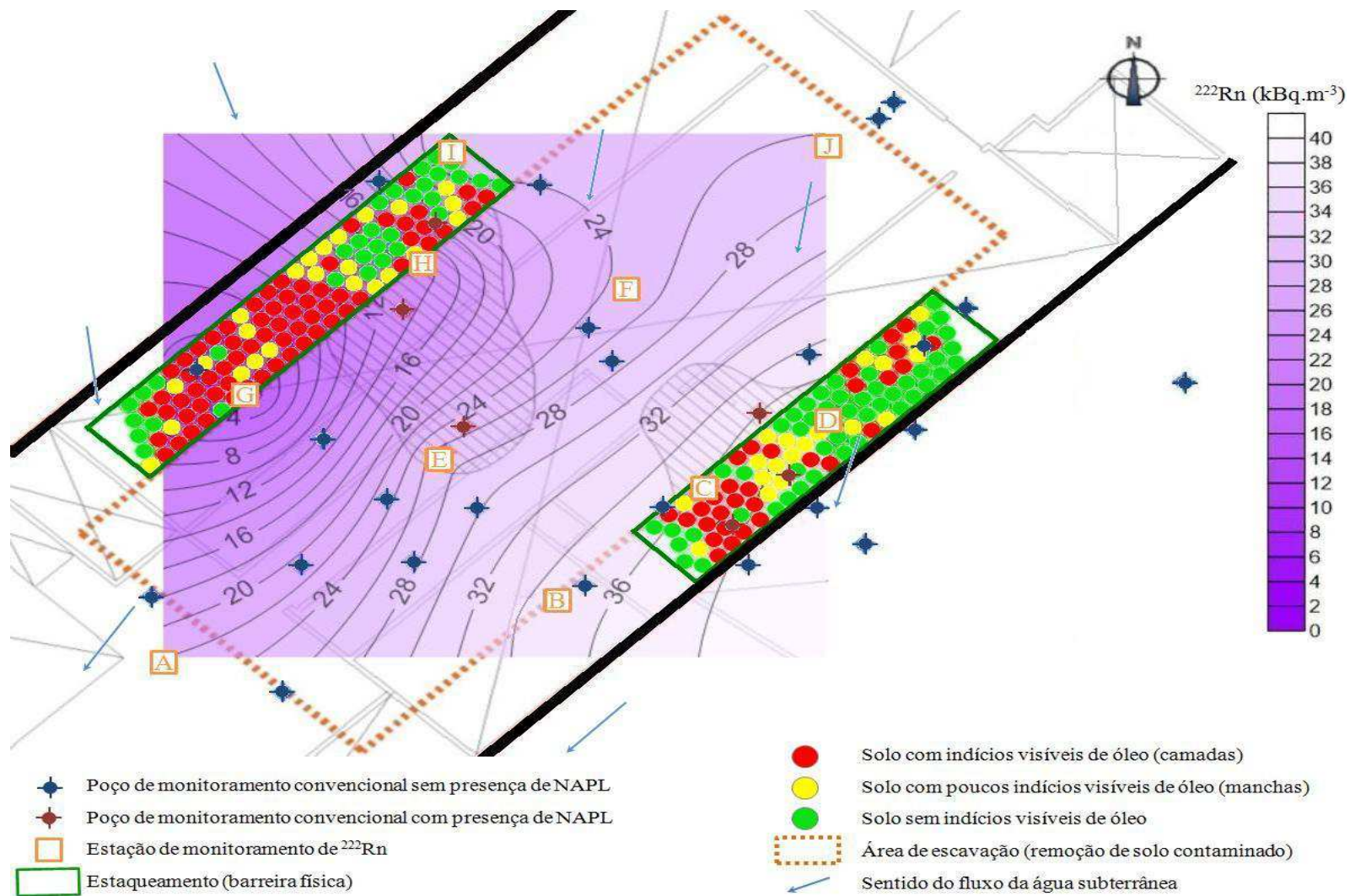


FIGURA 40 – Comparação da isoconcentração de atividade de ^{222}Rn ($\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$) obtida com detectores CR-39 e localização da contaminação identificada na remediação (Adaptado de ConAm, 2015b).

Para o presente trabalho, o uso das hélices para remoção de solo e injeção de cimento foi importante, pois permitiu visualização clara das porções e profundidades onde havia solo impregnado por óleo, evidenciado nas estações de monitoramento “C”, “G”, “H” e solo sem indícios visíveis de óleo nas estações de monitoramento “D” e “I”. Já a escavação convencional, realizada entre as duas áreas de estaqueamento, atingiu profundidades maiores que o nível do aquífero, expondo a água subterrânea com a lâmina de óleo sobrenadante sem permitir, no entanto, uma clara confirmação visual das exatas porções de solo realmente impregnadas por óleo, devido à mistura de solos na movimentação da concha. No entanto, acompanhamento visual no momento da escavação permitiu evidenciar solo com presença de óleo no entorno das estações de monitoramento “E”, “F”, “J”. No entorno da estação de monitoramento “B”, não foi evidenciada presença de óleo impregnado no solo (ConAm, 2015b).

A estação de monitoramento “A” não está compreendida na área de remediação porque foi considerada uma região isenta de contaminação por NAPL segundo os resultados das técnicas convencionais de investigação ambiental e informações preliminares sobre o uso e ocupação de tal porção do terreno (item 5.3).

A tabela 13 apresenta de forma resumida os resultados obtidos neste trabalho:

TABELA 13 – Comparação entre técnicas de investigação ambiental utilizadas na identificação de contaminação por NAPL e dados da remediação.

Técnicas de investigação ambiental	Estações de monitoramento	
	Supostamente contaminados por NAPL	Supostamente Livres de contaminação NAPL
Convencionais (ConAm, 2014)	C, D, E, H	A, B, F, G, I, J
Radônio avaliado por CR-39	G, H	A, B, C, D, E, F, I, J
	Contaminados por NAPL	Livres de contaminação NAPL
Não compreendida na área de remediação		A
Remediação (estaqueamento)	C, G, H	D, I
Remediação (escavação)	E, F, J	B

Segundo as técnicas convencionais de investigação ambiental, a estação de monitoramento “D” foi considerada como um local supostamente contaminado por NAPL e a estação de monitoramento “G” foi considerada como um local supostamente não contaminado por NAPL (TAB. 9 e TAB. 13). Durante a escavação na região da estação de monitoramento “D”, predominou o solo sem indícios visíveis de contaminação por óleo e na região da estação de monitoramento “G”, a presença de solo impregnado de óleo foi verificada (FIG. 40). Tais resultados demonstram que a técnica que usa radônio como indicador de contaminação por fase livre, utilizada neste trabalho, foi mais eficaz que as técnicas convencionais de investigação ambiental, especialmente para as regiões das estações de monitoramento “D” e “G” na área contaminada investigada.

6 CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que o método utilizado neste trabalho foi consistente com as técnicas convencionais de investigação ambiental para a maioria das estações de monitoramento em diferentes estações do ano.

Resultados obtidos com CR-39 variam ao longo dos períodos de exposição, devido à sazonalidade. A menor concentração de radônio foi obtida na estação de monitoramento “G”, para todos os períodos de exposição dos detectores. Para as demais estações de monitoramento, os resultados de concentração de radônio obtidos oscilaram ao longo dos diferentes períodos de exposição dos detectores, entre junho de 2014 e abril de 2015.

Não foi observada relação entre as oscilações das concentrações de atividade de radônio e o volume de chuva acumulada nos diferentes períodos de exposição dos detectores CR-39. Para poder estabelecer uma relação entre a concentração de atividade de ^{222}Rn e o volume de chuva acumulada, acredita-se ser necessário avaliar as propriedades do solo como: permeabilidade, granulometria, porosidade e taxa de exalação.

As medidas obtidas com monitor *AlphaGUARD*[®] apresentaram valores superiores aos obtidos com CR-39. O aumento na concentração de atividade de radônio pode ter tido a contribuição dos materiais de construção espalhados pela superfície da área que estava em processo de demolição quando a medida com *AlphaGUARD*[®] foi realizada em maio de 2015, ou seja, condição diferente das medidas obtidas com detectores CR-39.

As menores concentrações de atividade do ^{222}Rn ocorreram nas estações de monitoramento “G” e “H” e verificou-se por espectrometria gama, que a baixa atividade não está relacionada à atividade de seu pai ^{226}Ra na série do decaimento radioativo do ^{238}U , reforçando a teoria de retenção do gás radônio nos locais contaminados por NAPL.

Serviços de escavação realizados na etapa de remediação mostraram que a técnica que usa o radônio como indicador de contaminação ambiental por fase livre, utilizada neste trabalho, foi mais eficaz que as técnicas convencionais de investigação ambiental utilizadas por ConAm, especialmente nas regiões das estações de monitoramento “D” e “G” na área contaminada investigada.

Os resultados apresentados confirmam que a utilização dos detectores sólidos de traços nucleares do tipo CR-39 na medição de radônio para a identificação de contaminação ambiental por NAPL foi adequada, sendo ainda, uma metodologia menos onerosa em termos de custos do que a espectrometria alfa.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar a concentração de atividade de ^{222}Rn no gás do solo de áreas contaminadas, utilizando os detectores passivo (CR-39) e ativo (*AlphaGUARD*[®]) nas mesmas condições.
- Avaliar a concentração de atividade de ^{222}Rn por meio do monitor de detecção ativa em áreas contaminadas nos diferentes períodos do ciclo hidrológico, levando em consideração análises importantes do solo como permeabilidade, granulometria, porosidade e taxa de exalação.
- Avaliar a concentração de atividade de ^{222}Rn em áreas contaminadas com diferentes tipos de solo, especialmente solo predominantemente arenoso que pode permitir melhor condutividade de gases.

APÊNDICE A – Fatores de autoatenuação e densidade das amostras de solo coletadas em 06 de dez. de 2014 nas estações de monitoramento de ²²²Rn da área contaminada investigada nas energias de transição gama das fontes pontuais utilizadas e respectivas incertezas (INTERWINNER6.0, 2004).

		Amostra solo A	Amostra solo B	Amostra solo C	Amostra solo D	Amostra solo E	Amostra solo F	Amostra solo G	Amostra solo H	Amostra solo I	Amostra solo J
		Densidade aparente (g.cm ⁻³) e incerteza									
		1,10 ±0,03	1,08 ±0,03	1,15 ±0,03	1,13 ±0,03	1,10 ±0,03	1,24 ±0,04	1,13 ±0,03	1,32 ±0,04	1,07 ±0,03	1,11 ±0,03
Radionuclídeo	Energia (keV)	Fator de autoatenuação e incerteza									
¹³³ Ba	80,99	1,118 ±0,006	1,100 ±0,006	1,176 ±0,006	1,147 ±0,006	1,085 ±0,005	1,185 ±0,006	1,134 ±0,006	1,189 ±0,006	1,091 ±0,006	1,138 ±0,006
¹⁵² Eu	121,78	1,089 ±0,004	1,053 ±0,004	1,072 ±0,004	1,062 ±0,004	1,060 ±0,004	1,095 ±0,004	1,043 ±0,004	1,105 ±0,004	1,062 ±0,004	1,056 ±0,004
¹⁵² Eu	244,69	1,055 ±0,008	1,008 ±0,007	1,038 ±0,007	1,000 ±0,007	1,033 ±0,007	1,050 ±0,007	1,029 ±0,007	1,085 ±0,008	1,035 ±0,007	1,033 ±0,007
¹³³ Ba	276,39	1,009 ±0,008	1,015 ±0,008	1,054 ±0,009	1,030 ±0,008	1,015 ±0,008	1,059 ±0,009	1,026 ±0,008	1,086 ±0,009	1,016 ±0,008	1,037 ±0,009
¹³³ Ba	302,84	1,020 ±0,005	1,009 ±0,005	1,049 ±0,005	1,034 ±0,005	1,013 ±0,005	1,046 ±0,005	1,025 ±0,005	1,079 ±0,005	1,015 ±0,005	1,027 ±0,005
¹⁵² Eu	344,28	1,0358 ±0,0029	1,0132 ±0,0028	1,0191 ±0,0028	0,9985 ±0,0027	1,0239 ±0,0029	1,0409 ±0,0029	1,0256 ±0,0029	1,067 ±0,003	1,0209 ±0,0029	1,0226 ±0,0029
¹³³ Ba	356,01	1,0152 ±0,0024	1,0102 ±0,0024	1,0454 ±0,0025	1,0315 ±0,0024	1,0120 ±0,0024	1,0467 ±0,0025	1,0196 ±0,0024	1,0671 ±0,0025	1,0090 ±0,0024	1,0282 ±0,0024
¹³³ Ba	383,85	1,023 ±0,007	1,010 ±0,006	1,049 ±0,007	1,030 ±0,007	1,017 ±0,007	1,051 ±0,007	1,021 ±0,007	1,059 ±0,007	1,014 ±0,006	1,022 ±0,007
¹³⁷ Cs	661,66	1,0048 ±0,0011	1,0032 ±0,0011	1,0302 ±0,0011	1,0177 ±0,0011	1,0187 ±0,0011	1,0323 ±0,0011	1,0129 ±0,0011	1,0504 ±0,0012	1,0110 ±0,0011	1,0150 ±0,0011
¹⁵² Eu	788,90	1,031 ±0,007	1,006 ±0,007	1,014 ±0,007	1,010 ±0,007	1,009 ±0,007	1,032 ±0,007	1,009 ±0,007	1,056 ±0,007	1,012 ±0,007	1,019 ±0,007
¹⁵² Eu	867,39	1,043 ±0,019	1,020 ±0,018	1,011 ±0,017	0,985 ±0,016	1,021 ±0,018	1,017 ±0,018	1,042 ±0,019	1,057 ±0,019	1,033 ±0,018	1,009 ±0,018
¹⁵² Eu	964,05	1,022 ±0,006	1,008 ±0,006	1,012 ±0,006	1,000 ±0,006	1,006 ±0,006	1,027 ±0,006	1,013 ±0,006	1,045 ±0,006	1,013 ±0,006	1,010 ±0,006
¹⁵² Eu	1085,84	1,025 ±0,007	1,007 ±0,007	1,018 ±0,007	0,994 ±0,006	1,006 ±0,007	1,037 ±0,007	1,008 ±0,007	1,040 ±0,007	1,012 ±0,007	1,016 ±0,007
¹⁵² Eu	1112,08	1,024 ±0,006	1,009 ±0,006	1,008 ±0,006	1,001 ±0,006	1,013 ±0,006	1,021 ±0,006	1,020 ±0,006	1,042 ±0,006	1,017 ±0,006	1,009 ±0,006
⁶⁰ Co	1173,24	1,020 ±0,007	1,009 ±0,007	1,039 ±0,007	1,020 ±0,007	1,008 ±0,007	1,037 ±0,007	1,012 ±0,007	1,052 ±0,007	1,008 ±0,007	1,025 ±0,007
⁶⁰ Co	1332,50	1,014 ±0,007	1,007 ±0,007	1,033 ±0,007	1,026 ±0,007	1,009 ±0,007	1,028 ±0,007	1,015 ±0,007	1,043 ±0,008	1,012 ±0,007	1,018 ±0,007
¹⁵² Eu	1408,03	1,025 ±0,004	1,010 ±0,004	1,009 ±0,004	0,999 ±0,004	1,018 ±0,004	1,025 ±0,004	1,009 ±0,004	1,043 ±0,004	1,017 ±0,004	1,013 ±0,004

APÊNDICE B – Concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K das amostras de solo coletadas em 06 de dezembro de 2014 nas estações de monitoramento de ^{222}Rn da área contaminada investigada e respectivas incertezas.

Amostra de solo	Concentração de atividade (Bq.kg^{-1})		
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
A	45,3 \pm 1,4	79,3 \pm 2,2	147 \pm 10
B	49,7 \pm 1,5	90,4 \pm 2,8	232 \pm 12
C	74,0 \pm 2,0	108,5 \pm 2,9	225 \pm 15
D	51,0 \pm 1,4	79,3 \pm 2,2	221 \pm 12
E	76,1 \pm 2,0	117 \pm 3	137 \pm 13
F	98,9 \pm 2,4	145 \pm 3	226 \pm 14
G	74,5 \pm 1,7	98,1 \pm 2,5	186 \pm 10
H	52,5 \pm 1,2	76,9 \pm 1,9	92 \pm 6
I	55,9 \pm 1,3	84,7 \pm 2,2	115 \pm 7
J	73,8 \pm 1,7	106,6 \pm 2,7	317 \pm 15
Média aritmética	65,2 \pm 1,7	98,6 \pm 2,6	190 \pm 12
Intervalo	45 - 99	76 - 145	92 - 317

ANEXO – 1º Exercício de Intercomparação, Laboratório de Radiometria Ambiental, Gerência de Radiometria Ambiental do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, organizado e coordenado por R. R de Aquino, 2014.

1º Exercício de Intercomparação
Laboratório de Radiometria Ambiental
Gerência de Radiometria Ambiental
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP

1. METODOLOGIA DE VALIDAÇÃO

A comparação dos resultados reportados em relação ao resultado da fonte segue os seguintes critérios:

- Veracidade:
O resultado é considerado aceitável quando:

$$A' \leq A$$

Sendo:

$$A' = \left| \text{Atividade}_{\text{fonte}} - \text{Atividade}_{\text{reportada}} \right|$$

e,

$$A = 2,58 \times \sqrt{(\sigma_{\text{fonte}})^2 + (\sigma_{\text{reportada}})^2}$$

- Precisão estimada:
Os resultados são aceitos se o valor do estimador for inferior a 24,6% sendo o estimador determinado pela expressão:

$$\hat{P} = 100\% \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{fonte}}}{\text{Atividade}_{\text{fonte}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{reportada}}}{\text{Atividade}_{\text{reportada}}} \right)^2}$$

- Exatidão

A exatidão do método é determinada entre a proximidade da atividade dispensada pela fonte e a atividade reportada, sendo aceito como EXATO quando o valor de $E = (100 \pm 5)\%$ conforme a expressão;

$$\hat{E} = 100\% \times \left(\frac{\text{Atividade}_{\text{reportada}}}{\text{Atividade}_{\text{fonte}}} \right)$$

- Índice Z-Score

Para uma comparação de proximidade entre os valores informados e o valor da fonte, é aplicado o valor deste índice, sendo considerado como aceito valores para $Z \leq |2|$, questionável se $2 \leq |Z| \leq 3$ e não aceito para valores de $|Z| \geq 3$. O índice é determinado pela expressão;

$$z = \frac{(\text{Atividade}_{\text{reportada}} - \text{Atividade}_{\text{fonte}})}{\sigma'_{\text{fonte}}}$$

Sendo σ'_{fonte} correspondente a 10% do valor efetivo dispensado pela fonte.

Como critério geral de aceitabilidade, é considerado que: Se os três índices resultam como aceitáveis, o valor reportado é confirmado como ACEITO, se o valor de veracidade e Z-Score resultarem como aceitáveis porém a precisão resultar em valor não aceitável o resultado será confirmado como ATENÇÃO. O valor será informado como NÃO ACEITÁVEL, quando dois dos índices resultarem em valores não aceitos.

De forma secundária, são aplicados os índices complementares de avaliação:

- Coeficiente de variação de Pearson, considerando como aceitáveis valores com $CV < 10\%$, questionável para valores $10\% \geq CV > 20\%$, sendo que;

$$CV = \frac{\sigma_{reportado}}{Atividade_{reportada}} \times 100$$

- Erro relativo normalizado, considerando que o resultado para ser aceito não deverá exceder a 1 ($|En| \leq 1$), calculado conforme a expressão;

$$En = \frac{Atividade_{reportada} - Atividade_{fonte}}{\sqrt{\sigma_{fonte}^2 + \sigma_{reportada}^2}}$$

2. RESULTADOS

2.1 Atividade Fonte

Valor de atividade dispensada pela fonte PYLON RN1025 está expresso na Tab.1:

Tab.1: Cálculo da atividade da fonte

Ensaio	Data	Hora	min.	Atividade kBqkg ⁻¹		CV
#1	08/10/2014	09:17	60	48,771	±6,984	14,3%

O valor determinado de atividade dispensada corresponde a 60 minutos de crescimento, sendo transferido para uma câmara de $1,6546 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ de volume a um fluxo contínuo de $2 \text{ L} \cdot \text{minuto}^{-1}$ até o esgotamento por diferença de pressão (-200 mmHg). O gás dispensado é uma mistura de ^{222}Rn e ar atmosférico em temperatura controlada de 22°C e pressão atmosférica de 0,92 atm.

A atividade dispensada pela fonte $A_{222\text{Rn}}$ em $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ considerando o esgotamento por 1h é determinada conforme a expressão:

$$A_{222\text{Rn}} = \frac{A_{226\text{Ra}} \times (1 - e^{-\lambda t_c})}{V_d}$$

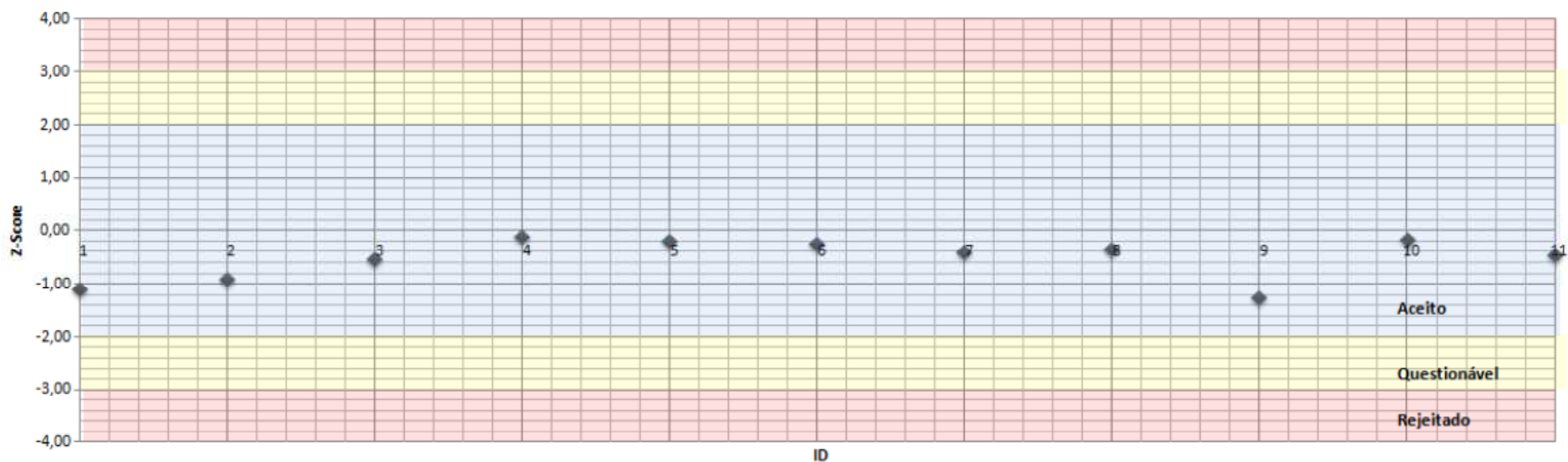
Sendo que $A_{222\text{Rn}}$ representa a atividade nominal da fonte, t_c o tempo de crescimento após o total esgotamento, $\lambda = 0,0001258 \text{ min}^{-1}$ e V_d sendo o volume total de gás dispensado pela fonte nas câmara consideradas as condições ambiente.

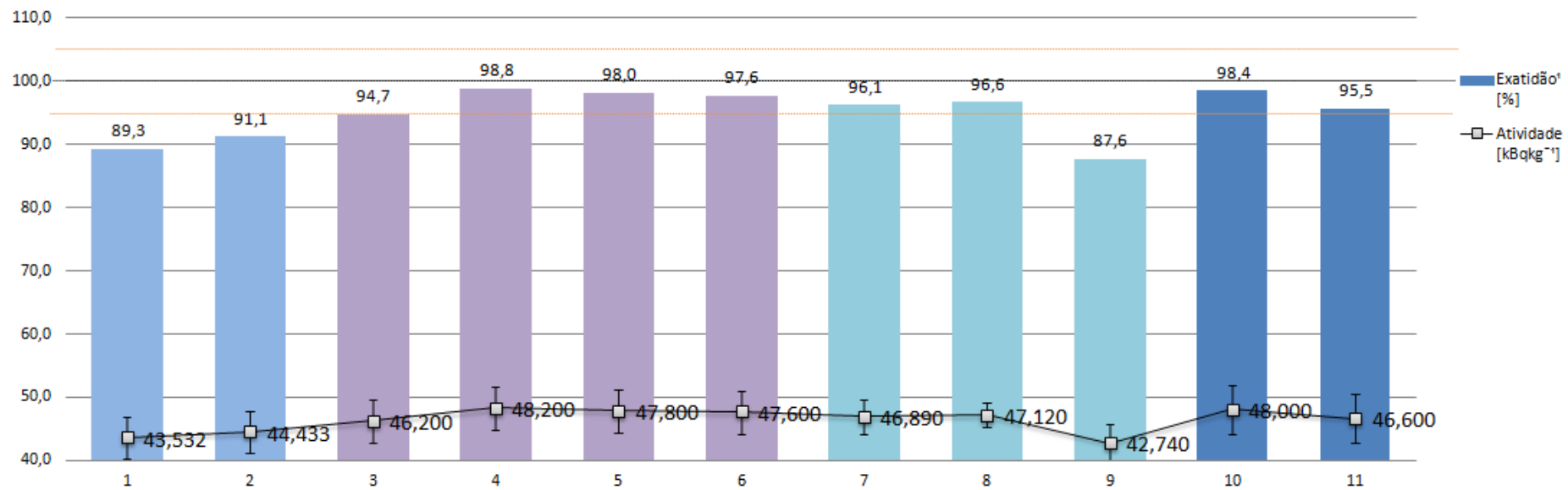
2.2 Valores Reportados Pelos Laboratórios

Os laboratórios na Tab.2 são identificados por sequencial conforme dia de reportagem dos valores. Os valores reportados correspondem na integra conforme relatados.

Tab.2: Intercomparação dos resultados, análise #1

ID	Atividade fonte 48,771±6,984 kBqkg ⁻¹					Atividade [kBqkg ⁻¹]	A1	A2	Exatidão ¹ [%]	CV ² [%]	Z-Score ³	En ⁴					
	Lab.	Dispositivo	Detector	Desc.	Fator de calibração												
1	A	NRPB/SSI-H	CR-39	CR-H	2,8±0,2	43,532 ± 3,229	5,23922	19,8505	Aceito	89,3	Inexato	7,4	Aceito	-1,07	Aceito	-0,681	Aceito
2	A	NRPB/SSI-C	CR-39	CR-C	2,8±0,2	44,433 ± 3,286	4,33822	19,9127	Aceito	91,1	Inexato	7,4	Aceito	-0,89	Aceito	-0,562	Aceito
3	B	NRPB/SSI-H	CR-39	CR#1	2,8±0,2	46,200 ± 3,399	2,57122	20,038	Aceito	94,7	Inexato	7,4	Aceito	-0,53	Aceito	-0,331	Aceito
4	B	NRPB/SSI-H	Durolon	DR#1	1,6±0,1	48,200 ± 3,471	0,57122	20,1209	Aceito	98,8	Exato	7,2	Aceito	-0,12	Aceito	-0,073	Aceito
5	B	KFK-FIBRA	CR-39	CR#1	0,58±0,01	47,800 ± 3,457	0,97122	20,1043	Aceito	98,0	Exato	7,2	Aceito	-0,20	Aceito	-0,125	Aceito
6	B	KFK-FIBRA	Durolon	DR#1	0,30±0,01	47,600 ± 3,450	1,17122	20,0961	Aceito	97,6	Exato	7,2	Aceito	-0,24	Aceito	-0,15	Aceito
7	C	NRPB	CR-39		2,4±0,2	46,890 ± 2,710	1,88122	19,3268	Aceito	96,1	Exato	5,8	Aceito	-0,39	Aceito	-0,251	Aceito
8	C	NRPB	Durolon		1,6±0,1	47,120 ± 1,910	1,65122	18,6795	Aceito	96,6	Exato	4,1	Aceito	-0,34	Aceito	-0,228	Aceito
9	C	NRPB	Makrofol		2,9±0,2	42,740 ± 2,900	6,03122	19,5095	Aceito	87,6	Inexato	6,8	Aceito	-1,24	Aceito	-0,798	Aceito
10	D	NRPB/SSI H. P. Agency	CR-39	#471	2,8±0,2	48,000 ± 3,920	0,77122	20,6622	Aceito	98,4	Exato	8,2	Aceito	-0,16	Aceito	-0,096	Aceito
11	D	NRPB/SSI GDM	CR-39	#473	2,8±0,3	46,600 ± 3,820	2,17122	20,5371	Aceito	95,5	Exato	8,2	Aceito	-0,45	Aceito	-0,273	Aceito





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ABNT NBR 15515-3:2013 Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea, 2013.

ALBERIGI, S., PECEQUILO, B. R. S., CAMPOS, M. P. Um método alternativo para contagem de traços em detectores sólidos de traços nucleares, In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC, 28 de ago. – 02 de set. 2005, Santos-SP. *Anais eletrônicos*. Associação Brasileira de Energia Nuclear- ABEN, Rio de Janeiro-RJ, 2005a. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/2005/full/1570.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

ALBERIGI, S., PECEQUILO, B. R. S., CAMPOS, M. P., Radon Concentrations in Caves of Parque Estadual do Alto Ribeira (PETAR), SP, Brazil: Preliminary Results, In: INTERNATIONAL CONGRESS SERIES, fev. 2005b, Amsterdam-Holanda, *Proceedings of the 6th International Conference on High Levels of Natural Radiation and Radon Areas*, v. 1276, n.1, p. 403-404, 2005.

ALBERIGI, S. *Sobre a influência de fatores ambientais nos níveis de radônio em cavernas dos parques estaduais do Vale do Ribeira, SP e avaliação do equilíbrio radioativo e fator de equilíbrio entre radônio e seus descendentes*. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2011.

ALBERIGI, S., Pecequilo, B. R. S., Lobo, H. A. S. and Campos, M. P., Assessment of effective doses from radon levels for tour guides at several galleries of Santana cave, southern Brazil, with CR-39 detectors: Preliminary Results. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 145, p. 252-255, 2011.

AQUINO, R. R. *Avaliação da radioatividade natural em mármore e granitos comerciais do Estado do Espírito Santo*. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2015.

ATLAS – Atlas ambiental do município de São Paulo. Disponível em: <<http://atlasambiental.prefeitura.sp.gov.br/pagina.php?id=28>>. Acesso em: 07 mar. 2016.

ATTIX, F. H. *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. 2nd ed., New York, N.Y.: John Wiley & Sons, p. 113, 1986.

AXIOVISION, Axio Vision User Guide, Release 4.8.1, 2009.

BALCÁZAR, M., GONZÁLEZ, E., ORTEGA, M., FLORES, J.H. Geothermal energy prospecting in El Salvador. *Nuclear Tracks Radiation Measurements*, v. 22, n.1-4, p. 273-276, 1993.

BARROS, L. F., *Avaliação da variação da radioatividade natural em areias da praia de Camburi – Vitória - Espírito Santo com fatores climatológicos e geológicos da região*, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2013.

BARROS, L.F and PECEQUILO, B.R.S. Self-Attenuation factors in gamma-ray spectrometry of select sand samples from Camburi Beach- Vitória, Espírito Santo, Brazil, *Radiation Physics and Chemistry*. v. 45, p. 339–341, 2013.

BARTON, A. F. M., *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters* 2nd ed., CRC Boca Raton/FL/USA, 1991.

BIOAGRI - Bioagri - Mérieux NutriSciences. O QUE É TPH FINGER PRINT?
Disponível em: <<http://www.merieuxnutrisciences.com.br/br/por/os-nossos-servicos/analises-ambientais/perguntas-frequentes>>. Acesso em: 11 abr. 2016.

BONOTTO, D. M., GALHARDI, J. A., Radon in groundwater contaminated by dissolved hydrocarbons in Santa Bárbara d'Oeste, São Paulo State, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 70, p. 2507-2515, 2012.

BONOTTO D. M., BARBOSA E.Q., GALHARDI J. A., The use of radon (Rn-222) and volatile organic compounds in monitoring soil gas to localize NAPL contamination at a gas station in Rio Claro, São Paulo State, Brazil. *Radiation Measurements*, v. 66, p. 1-4, 2014.

BOSCOV, M. E. G. *Geotecnia Ambiental*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

CAMPOS, M. P., *Avaliação do Impacto Radiológico provocado por materiais de construção em moradores de casas populares*, Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1994.

CAMPOS, M. P., PECEQUILO, B. R. S., ALBERIGI, S., MAZZILLI, B. P., Thoron exposure to tour guides in southern Brazilian show caves. *International Journal of Low Radiation*, v. 3, p. 217-223, 2006.

CAZULA, C. D. *Dosimetria de Rn-222 no ar em ambientes localizados acima e abaixo do nível do solo*. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2015.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Métodos de screening**, São Paulo, 1999. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/6100.pdf>>. Acesso em 25 mar. 2016.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores de TPH**, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://s.ambiente.sp.gov.br/licenciamento/arquivos/S701.pdf>>. Acesso em 20 abr. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relação de áreas contaminadas**, São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em 07 junho 2016.

CGE - Centro de Gerenciamento de Emergências do município de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cgesp.org/v3/estacoes-meteorologicas.jsp>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

Clean - Clean Environment Brasil. PRODUTOS E TECNOLOGIAS PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.clean.com.br/site/produtos/remediacao-e-investigacao-ambiental/>>. Acesso em: 26 fev. 2016.

CLEVER, L. H., Krypton, Xenon, and Radon-Gas Solubilities, *Solubility Data Series 2*, v. 18, Pergamon, New York, 1979.

ConAm - ConAm Consultoria Ambiental Ltda.; Avaliação Ambiental Preliminar Complementar, Investigação Confirmatória Complementar e Detalhada Complementar, Avaliação de Riscos e Plano de Intervenção; São Paulo, out. 2014 (Relatório interno).

ConAm - ConAm Consultoria Ambiental Ltda.; Relatório de demolição; São Paulo, set. 2015a (Relatório interno).

ConAm - ConAm Consultoria Ambiental Ltda.; Relatório de remediação da água subterrânea e remoção, transporte e destinação de solo; São Paulo, dez. 2015b (Relatório interno).

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 420 de 28 de dezembro de 2009.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em 20 jun. 2016.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 460 de 30 de dezembro de 2013.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702>>. Acesso em 20 jun. 2016.

CUTSHALL, N. H., LARSEN, I. L. e OLSEN, C.R. Direct analysis of 210Pb in sediment samples: self-absorption corrections, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 206, p. 309-312, 1983.

DE MIGUEL E., GARCÍA-GONZÁLEZ J. E., ORTEGA M. F., CHACÓN E., MAZADIEGO L. F., Field validation of radon monitoring as a screening methodology for NAPL-contaminated sites. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 2753–2758, 2008.

DURRANI, S.A., Nuclear tracks today: Strengths, weaknesses, challenges. *Radiation Measurements*, v. 43, p. 26-36, 2008.

EISENBUD M., *Environmental Radioactivity*. Orlando: Academic Press Inc, Orlando/USA, 1987.

EVANS, R.D. *The Atomic Nucleus*. McGraw Hill, New York, 1972.

FERREIRA, J., ZUQUETTE, L. V., Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico. *Geociências*, v. 17, n. 2, p. 527- 557, 1998.

FERREIRA, A. O. *Avaliação da radioatividade natural em algumas rochas graníticas do estado do Paraná e sua utilização na construção civil*. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2013.

GENITRON, *AlphaGUARD*[®], Modelo: PQ2000/MC50 - *Multiparameter Radon Monitor*. Genitron Instruments, Frankfurt, Germany, 2000.

HIROMOTO, G., PERES, A. C., TADEI, M. H., SOARES, M. R. and ALLEONI, L. R. F., Radioactive Soil Characterization Of The State Of Sao Paulo, Brazil, *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy*: v. 12, Article 19, 2010. Disponível em: <<http://scholarworks.umass.edu/soilsproceedings/vol12/iss1/19>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

HUNKELER, D., HOEHN, E., HOEHNER, P., ZEYER, J., Radon-222 as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations. *Environmental Science and Technology*, v.31, p. 3180–3187, 1997.

IÇHEDEF M., MURAT SAÇ M., CAMGÖZ B., BOLCA M. and HARMANS Ç., Soil gas radon concentrations measurements in terms of great soil groups. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 126, p. 165-171, 2013.

IAEA – Set of 8 calibrated gamma-emitting sources (ems). Viena, jan. de 1982, (1982).

IAEA – TECDOC-619 *Evaluated data (XD standard)*. Disponível em: <<http://www.gammaspectrometry.co.uk/iaea/>>. Acesso em: 17 mar. 2016.

IAEA-TECDOC-1363 *Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data*. Technical report, International Atomic Energy Agency (IAEA), 2003.

IAG - Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP. Disponível em: <<http://www.iag.usp.br/category/tags-institucionais/esta%C3%A7%C3%A3o-meteorol%C3%B3gica>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em:
<http://www.inmet.gov.br/sim/gera_graficos.php>. Acesso em: 10 jan. 2016.

INTERWINNER6.0, *MCA emulation, data acquisition and analysis software for gamma ray and alpha spectroscopy*. ORTEC, Oak Ridge, TN, USA, 2004.

KATHREN, R. L. Norm sources and their origins. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 49, p.149-168, 1998.

KNOLL G. F., *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 3rd edition, 1999.

KUNOVSKA B., INOVA K., STOJANOVSKA Z., VUCHKOV D. and ZANEVA N., Measurements of radon concentration in soil gas of urban areas, Bulgaria. *Rom. Journal Physics*, v. 58, Supplement, p. S172-S179, 2013.

Lei federal nº 6.938/1981. Dispõe sobre a POLÍTICA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/16938.htm>. Acesso em: 25 fev. 2016.

Lei estadual nº 6.134/1988. Dispõe sobre a PRESERVAÇÃO DOS DEPÓSITOS NATURAIS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, e dá outras providências. Disponível em: <www.comitepcj.sp.gov.br/download/Lei-6134-88.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2016.

LEWIS, C., HOPKE P. K., and STUKEL, J., Solubility of radon in selected perfluorocarbon compounds and water. *Industrial Engineering & Chemical Research*, v. 26, p. 356-359, 1987.

LIKES, R. S., CAMPERO, A. M., FLEISCHER, R., Moisture-Intensive Monitoring of Radon. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 159, p. 395-400, 1979.

LRA Laboratório de Radiometria Ambiental. INDICADORES DE QUALIDADE. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=1975>. Acesso em: 20 mar. 2016.

MÁDUAR, M. F. *Desenvolvimento de um código computacional aberto de análise quantitativa para determinação de radionuclídeos por espectrometria gama com detectores semicondutores*. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2010.

MARANHÃO, D.; TEIXEIRA, C. A.; TEIXEIRA, T. M. A. *Procedimentos de Investigação e Avaliação da contaminação em postos de combustíveis, utilizando metodologias de análise de risco: aplicação da ACBR em estudo de caso na RMS*. Monografia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

MAYYA Y.S., EAPPEN K.P, NAMBI K. S. V., Methodology for mixed field inhalation dosimetry in monazite areas using a twin-cup dosimeter with tree track detectors. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 77, p. 177-184, 1998.

MAZUR D., JANIK M., LOSKIEWICZ J., OLKO P. and SWAKOLQ J., Measurements of radon concentration in soil gas by CR-39 detectors. *Radiation Measurements*, v. 31, p. 295-300, 1999.

MINNICH, M., Behavior and Determination of Volatile Organic Compounds in Soil: a Literatura Review, U.S. Environmental Protection Agency Issue, Environmental Protection Agency (EPA), Georgia, 1993.

MYRICK, T.E., BERVEN, B.A. and HAYWOOD, F.F., Determination of concentrations of selected radionuclides in surface soil in the United.States. *Health Physics*, v. 45, p. 631-642, 1983.

MORAES, M. A. P. V., *Detecção de radônio em solos por meio da técnica de detectores de traços nucleares de estado sólido*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

ORIGINLAB7.5. Data Analysis and Graphing Software, version 7.5. Copyright 2011 Origin Lab Corporation, 2011.

ORLANDO C., ORLANDO P., PATRIZII L., TOMMASINO L., TONNARINI S., TREVISI R., and VIOLA P., A passive radon dosemeter suitable for workplaces. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 102, p. 163-168, 2002.

PAPASTEFANOU C., Measuring radon in soil gas and groundwaters: a review. *Annals of Geophysics*, v. 50, n. 4, p. 569-578, 2007.

PAULO, S. R. *Dosimetria ambiental de Rn-222 e filhos: Medida da eficiência absoluta do CR-39 levando-se em conta os efeitos do plate-out e fatores ambientais*. Tese (Doutorado), UNICAMP, Campinas , 1991.

PMRA – RELATÓRIO PMRA *Relatório de Avaliação do Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN 2014*. Relatórios. Relatórios do SGI. Sistema de Gestão Integrada do IPEN, São Paulo, 16/11/2015.

PMRA – RELATÓRIO PMRA *Relatório de Avaliação do Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN 2015*. Sistema de Gestão Integrada. Documentos do Instituto. PMRA. Registros do SGI, São Paulo, 13/07/2016.

QUADRO, M. F. L.; MACHADO, L. H. R.; CALBETE, S.; BATISTA, N. N. M.; OLIVEIRA, G. S. *Climatologia de precipitação e temperatura*. Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos - CPTEC/INPE. Disponível em: <<http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/cliesp10a/chuesp.html>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

RICCOMINI C., *O Rift Continental do Sudeste do Brasil*. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências. São Paulo, 1989.

SABOL, J.; WENG, P. -S. *Introduction to Radiation Protection Dosimetry*. Singapore: World Scientific, 1995. cap. 2.2.4, radon and its decay products. p. 170-190.

SÁNCHEZ, L. E. *A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental*. Tese (Livre-Docência), Universidade de São Paulo – Escola Politécnica. São Paulo, 1998.

SAPHYMO. *The Reference in Professional Radon Measurement*. Manual do Fabricante, Saphymo, 2009. Disponível em: <http://www.radtech.it/Data/Sites/1/media/documents/products/ag_pm_gb_12_144dpi_ebo ok.pdf>. Acesso em 10 mar. 2016.

SCHUBERT, M., FREYER K., TREUTLER H. C. and WEISS H., Using the Soil Gas Radon as an Indicator for Ground Contamination by Non-Aqueous Phase-Liquids. *Journal of Soils and Sediments*, Vol. 1, pp. 217-222, 2001.

SCHUBERT M., FREYER K., TREUTLER H. C. and WEISS H., Using radon-222 in soil gas as an indicator of subsurface contamination by non-aqueous phase-liquids (NAPLs). *Geophysics International*, v. 41, n. 4, p. 433-437, 2002.

SCHUBERT M., PENAB P., BALCAZAR M., MEISSNER R., LOPEZ A., FLORES J. H., Determination of radon distribution patterns in the upper soil as a tool for the localization of subsurface NAPL contamination. *Radiation Measurements*, v. 40, p. 633-637, 2005.

SCHUBERT, M., LEHMANN K. and PASCHKE A., Determination of radon partition coefficients between water and organic liquids and their utilization for the assessment of subsurface NAPL contamination. *Science of the Total Environment*, v. 376, p. 306-316, 2007.

SEMPRINI, L., HOPKINS, O.S., TASKER, B.R., Laboratory, field and modeling studies of radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination. *Transport in Porous Media*, v. 38, p. 223-240, 2000.

SUFER®10. Surfer is a full-function 3D visualization, contouring and surface modeling package that runs under Microsoft Windows, version 10. Golden Software Corporation, 2015.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, The 2000 Report to the General Assembly with scientific Annexes, Annex B: Exposures from natural radiation sources, p. 90, 115 and 116, New York, United Nations, 2000.

VENTURINI, L. and NISTI, M.,B., Correção de autoabsorção na espectrometria gama de amostras ambientais. In: XI ENFIR/IV ENAN. Joint Nuclear Conference, Poços de Caldas, Minas Gerais, 1997.

VULKAN, G. STEINITZ U., STRULL A. and ZAFRIR H., Long-distance (+100 m) Transport of radon in Syenitic Rocks in Makhtesh Ramon, Israel. *Nuclear Geophysics, Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part E*, v. 6, n. 2, p. 261-271, 1992.